Über Absorptionsspektren im Gebiet von 1200-600 Å Anregung innerer Elektronenschalen in Zink, Kalium und Caesium

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

Von

Kurt Guggenheimer

aus München

Tag der mündlichen Prüfung: 6. 7. 1933

Tag der Promotion: 28. 2. 1934

Druck: Richard Fänger, Berlin-Charlottenburg, Krumme Straße 2

274

Referenten: Dr. H. Beutler

Prof. Dr. F. Haber

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die bisher bekannten Absorptionsspektren von Atomen zerfallen in zwei Klassen: die Bogenspektren und die Röntgenspektren. Die Bogenspektren verdanken ihre Entstehung der Anregung der äußersten, am lockersten gebundenen Elektronen (die im allgemeinen mit den Valenzelektronen identisch sind). Diese Spektren können bis zu einer Schwingungszahl reichen, die der Jonisierungsspannung entspricht. (Im allgemeinen < 10 V.)

An der Entstehung der Röntgenstrahlen sind Elektronen aus den innersten Schalen der Atome beteiligt. Diese Spektren sind mit einem Energieumsatz von 10^2—10^5 Volt verknüpft. Absorptionsspektren in diesem Gebiet zeigen im Gegensatz zu den Bogenspektren keine Linienstrukturen, sondern nur „Grenzkontinua"; man findet also im allgemeinen bei Absorption keine Anregung, sondern nur Jonisierung der Atome.

Von den Eigenschaften der Absorptionsspektren im Bereich zwischen den Bogenspektren und den Röntgenspektren ist bisher wenig bekannt. Die im folgenden beschriebenen Versuche liegen auf diesem Gebiet, zu dem vor kurzem durch eine Mitteilung von Beutler[1]) ein Zugang aufgezeigt worden ist. An den Dämpfen von Rubidium und von Quecksilber wurden Absorptionsserien bei 900—600 Å gefunden, deren Eigenschaften nur durch die Annahme gedeutet werden konnten, daß ein Elektron aus der abgeschlossenen Schale, die direkt unter den Valenzelektronen liegt, angeregt wird. Die Valenzelektronen selbst sind an dieser Anregung nicht beteiligt, sondern bleiben im Grundzustand gebunden, d. h. die Werte ihrer Quantenzahlen ändern sich dabei nicht. Die Richtigkeit dieser Annahme bestätigte sich an den hier untersuchten Spektren, deren Deutung und Entwirrung auf diesem Wege zu erreichen war.

Diese neuen Absorptionsserien verdienen in mehrfacher Hinsicht Interesse. Die neuen Terme liegen (überwiegend) oberhalb der normalen Jonisierungsspannung der Atome, also in einem Gebiet, in dem ein

[1]) H. Beutler, Naturwissenschaften, 20, 673 (1932)

Auger-Effekt auftreten kann. In der Tat zeigen Linien einiger Serien eine Verbreiterung, die auf solche innere Umwandlungsprozesse zurückzuführen ist.

Interessant sind ferner die Termschemata der neuen Spektren. Bei der Anregung der d^{10}-Schale entsteht ein Pd-ähnliches Spektrum. Die Anregung einer abgeschlossenen p^6-Schale allein führt zu dem komplizierten Spektrum eines schweren Edelgases, die hier auftretenden Alkali-Spektren dagegen werden noch verwickelter durch die Anwesenheit eines weiteren freien Valenzelektrons (z. B. 6s in Caesium). Es ist möglich, an den gut entwickelten Absorptionsserien in diesem Gebiet die Richtigkeit der theoretischen Ableitungen (von Hund) für manche Kopplungsfälle zu prüfen, für die bisher kein gleich günstiges Beobachtungsmaterial zur Verfügung stand.

Zu diesem Zwecke ist eine möglichst systematische Untersuchung dieser Spektren erforderlich; denn die Deutung des Spektrums eines Elements wird wesentlich gestützt durch die Anwendbarkeit des gewonnenen Schemas auf homologe Elemente. Die in dieser Arbeit betrachteten Elemente gehören zu den leicht verdampfbaren Metallen der 1. und 2. Gruppe des periodischen Systems.

Die von Beutler untersuchte Absorption von Rubidium hatte in dem gut zugänglichen Spektralgebiet (1000—600 Å) nur den langwelligen Teil des Liniensystems ergeben, so daß die Gesetze der entstehenden Konfigurationen $p^5 s\, n\, s$ oder $p^5 s\, n\, d$ nicht weit verfolgbar waren. In dieser Arbeit wurde deshalb die Absorption von Kalium und von Caesium aufgenommen und die Deutung der Termschemata durchgeführt. Die Gesetze dieser Termsysteme sind weiterhin an Quecksilber und Cadmium untersucht worden.[1]) In dieser Arbeit wurde ein entsprechendes Absorptionsspektrum des Zinks aufgenommen und gedeutet. Die Termschemata dieser 3 Elemente haben sich in guter Vollständigkeit ergeben und stimmen untereinander in entsprechender Weise überein.

Experimentelle Anordnung:

Die Anregung der äußersten abgeschlossenen Schale, die unmittelbar unter den Valenzelektronen liegt, ist bei den zur Untersuchung herangezogenen Elementen, ungefähr zwischen 11—20 Volt zu erwarten. Als Lichtquelle wurde deshalb vor allem die schwach kondensierte Entladung in Helium gewählt[2]), die das Kontinuum von

[1]) H. Beutler, Zs. f. Physik. 86, 710 und 87, 19 (1933)
[2]) J. J. Hopfield, Astrophys. Journ. 72, 133 (1930)

1000—600 Å (entsprechend ca. 13—20 Elektronen-Volt) emittiert. In einzelnen Fällen wurde zur Fixierung von Termen mit niedrigerer Anregungsspannung das H_2-Viellinienspektrum bei 1400—1000 Å oder ein diffuses Bandenspektrum in Argonentladungen bei 1200—1020 Å oder auch ein analoges in Krypton bei 1300—1200 Å mit Erfolg als Lichtquelle benutzt. Auch zwischen den höheren Seriengliedern der H-Lyman-Serie machte sich zwischen 980—910 Å ein Kontinuum bemerkbar, das zum Aufsuchen von Absorptionslinien geeignet ist. Auf diese Weise hat man für das ganze Gebiet von 1300—600 Å, entsprechend 9,5—20,6 Volt, geeignete Lichtquellen zur Verfügung.

Die Entladung wurde in einem Rohr von 80 cm Länge und 2,5 cm Weite betrieben. Als Stromquelle diente ein 5000 Volt Transformator, der primär bei ca. 150 Volt mit 3—3,5 Ampere belastet war. In den Sekundärkreis sind ca. 0,05 MF Kapazität und eine Funkenstrecke von ca. 2 mm geschaltet.

Zu Aufnahmen in diesem Spektralgebiet diente ein Vacuum-Gitterspektrograph mit einem Spiegelmetallgitter (geritzte Fläche 3×4 cm) von 1 m Brennweite bei einer Dispersion von 17,5 Å/mm. Verwendet wurden käufliche Schumann-Platten von Hilger.

Die untersuchten Metalldämpfe weisen erst bei höherer Temperatur eine Dichte auf, die für Absorptionsversuche geeignet ist. Der Vacuumspektrograph kann also nicht selbst als Absorptionsgefäß dienen. Das zwischen Lichtquelle und Spektrograph eingesetzte Absorptionsgefäß bestand aus Supraxglas und war durch eine Wicklung von Widerstandsdraht elektrisch heizbar. Es wurden Temperaturen bis zu 450° (je nach dem Dampfdruck des Metalls) angewandt.

Das absorbierende Gas im Absorptionsrohr konnte nicht durch Fenster abgeschlossen werden, da kein Material bekannt ist, das für dieses Strahlungsgebiet durchlässig ist. Deshalb wurde auf beiden Seiten des Absorptionsrohres dauernd je ein Gasstrom in Richtung auf das Absorptionsrohr aufrecht erhalten und auf diese Weise der Wegdiffusion der absorbierenden Metalldämpfe entgegengewirkt.

Die gesamte Apparatur kann mit einem besonderen Pumpensystem schnell evakuiert werden.

Ausmessung der Platten.

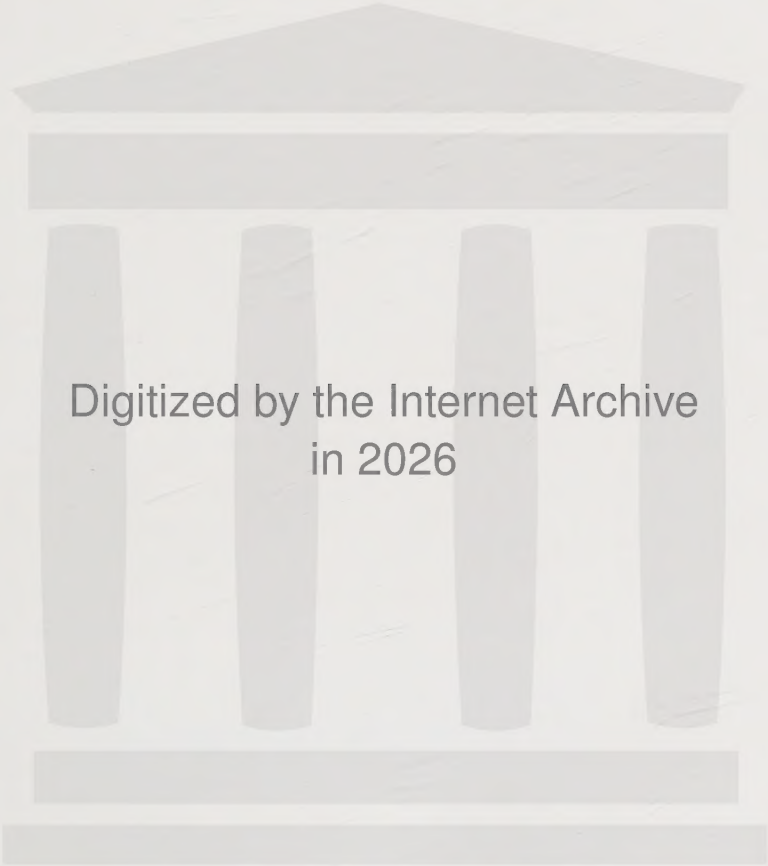
Die Absorptionslinien wurden auf ± 0,002 mm gemessen. Als Eichlinien für die Berechnung der Wellenlängen der Absorptionslinien dienten Emissionslinien des Ne I nach Abbink und Dorgelo,

ferner einige Linien des He, H und von Hg I und Hg II. Eine unabhängige Kontrolle der Wellenlängenmessung kommt dadurch zustande, daß die aufgefundenen Linien sich zu Serien ordnen lassen, deren Grenze mit den entsprechenden Termen übereinstimmt, die aus dem Funkenspektrum bekannt sind.

Die meisten Absorptionslinien sind sehr scharf, einige aber breit und verwaschen.[1]) Auch für diese ist lediglich der Schwerpunkt visuell vermessen worden.

Erst die Anwendung einer so starken Vergrößerung, daß das Plattenkorn deutlich wird, ermöglicht eine gute Messung.

[1]) Dies sind besonders solche Linien, die zu den tiefsten Termen führen. Infolge ihrer Nähe zur normalen Seriengrenze zeigen sie Autoionisationsverbreiterung (A u g e r - Effekt).


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550810_0185

I. Das Zn-Spektrum zwischen 1150 und 700 Å aus der Anregung der $(3d)^{10}$-Schale (Zn I^b).

Mit Entladungen in He, Ar und H_2 als Lichtquelle wurden in Zn-Dampf Absorptionslinien gefunden, die kürzerwellig sind als die Grenze des Bogenspektrums (1321 Å). Die oberen Terme dieser Linien ordnen sich zu Rydberg-Serien mit den Grenztermen $(3d)^9(4s)^2$, $^2D_{5/2}$ und $^2D_{3/2}$ des Zn^+. Die Linien entsprechen den Übergängen aus dem Zn-Grundterm $(3d)^{10}(4s)^2\,{}^1S_0$ nach $(3d)^9(4s)^2\,mp\,{}^1P_1^0$, $^3P_1^0$ und schwächer $^3D_1^0$ oder auch (schwach) nach $(3d)^9(4s)^2\,mf$ ($^1P_1^0$ und $^3P_1^0$?). Dieses Spektrum wird als Zn I^b bezeichnet, in der Röntgenomenklatur ist es ein M_3-Absorptionsspektrum. — Die Terme der genannten Serien stimmen gut mit den entsprechenden des Bogenspektrums des im periodischen System folgenden Elements Ga überein. Die tiefsten Terme der Serien $mp\,{}^1P_1^0$ und $^3P_1^0$ sind diffus, sie werden mit wachsender Höhe über der Seriengrenze schärfer. Dicht über jedem $m\,{}^3P_1^0$-Term liegt ein scharfer $mp\,{}^3D_1^0$-Term — beide Serien konvergieren zu $^2D_{3/2}$ des Zn^+, die Serie $mp\,{}^1P_1^0$ zum niedrigeren Niveau $^2D_{5/2}$ als Grenze. Aus $(3d)^9(4s)^2\,mf$ werden einige Linien beobachtet, die zu jeder der genannten Grenzen eine relativ scharfe Serie vermuten lassen.

Experimentelles. Zur Absorption wurde Mercks reinstes Präparat von Zink (etwa 2 g in linsenförmigen Stücken) ohne weitere Reinigung in

Fig. 1. Zn I b-Linien (hell) auf dem He-Kontinuum. Die hellen Querstriche sind durch Spaltfehler bewirkt, bei höheren Zn-Dampfdrucken scheiden sich Zn-Kristalle auf dem Spektrographenspalt ab.

das Absorptionsrohr der Apparatur gefüllt. Bei 350 bis 430° C, entsprechend Sättigungsdrucken von 0,014 bis 0,20 mm, erschienen auf dem He-Konti-

Tabelle 1. Zn I^b-Linien.

Int.	Wellenlänge Å	Wellenzahl cm^{-1}	Zuordnung	Grenze [1) 2)]	Effekt.-Quantenzahl (n^*)	Term
20	1109,1	90 160	$^1P_1$, $4p$	A	1,507	48 330
20	1055,8	94 720	$^3P_1$, $4p$	B	1,536	46 490
2	1049,8	95 256	$^3D_1$, $4p$	B	1,545	45 950
8	809,92	123 470	$^1P_1$, $5p$	A	2,703	15 018
6	793,85	125 968	$^3P_1$, $5p$	B	2,685	15 239
3	792,05	126 255	$^3D_1$, $5p$	B	2,709	14 952
6	765,60	130 617	$^1P_1$, $6p$	A	3,734	7 871
00	759,47	131 671	($^3P_1$?), $4f$	A	4,012	6 817
2	750,67	133 214	$^3P_1$, $6p$	B	3,705	7 993
1	749,91	349	$^3D_1$, $6p$	B	3,737	7 858
00	749,19	478	($^1P_1$?), $4f$	B	3,812	7 729
4	748,29	638	$^1P_1$, $7p$	A	4,757	4 850
00	746,33	989	($^3P_1$?), $5f$	A	4,939	4 499
2	739,72	135 185	$^1P_1$, $8p$	A	5,764	3 303
1	734,94	136 066	$^1P_1$, $9p$	A	6,731	2 422
3	733,72	292	$^3P_1$, $7p$	B	4,725	4 915
0	731,76	656	$^1P_1$, $10p$	A	7,740	1 832
0	729,61	137 060	$^1P_1$, $11p$	A	8,766	1 428
00	728,10	345	$^1P_1$, $12p$	A	9,79	1 144
1	725,25	883	$^3P_1$, $8p$	B	5,754	3 314
1	720,39	138 813	$^3P_1$, $9p$	B	6,784	2 384
0	717,48	139 377	$^3P_1$, $10p$	B	7,744	1 830
00	715,50	762	$^3P_1$, $11p$	B	8,714	1 445
00	713,99	140 059	$^3P_1$, $12p$	B	9,77	1 148

nuum gut entwickelte Absorptionsserien (Fig. 1). Bei 1000 Å sind die niedrigsten Serienglieder zu erwarten. Aufnahmen mit H_2 oder Ar als Lichtquelle zeigten das Vorhandensein von drei Absorptionslinien zwischen 1100 und 1000 Å.

Die Vermessung der Platten ergab die Wellenlängen der Tabelle 1.

Deutung. Die Anregung eines Valenzelektrons des Zn-Atoms erreicht mit seiner Abtrennung bei 9,35 Volt (entsprechend 1321 Å) ihre obere energetische Grenze. Darüber hinaus sind diskrete Terme lediglich für das Zn-Ion bekannt. Bei der Absorption wurden nun verhältnismäßig scharfe Linien beobachtet, es ist schon aus diesem Grunde nicht angängig, die oberen Terme als Funkenterme anzusehen. Denn solche könnten aus dem normalen Zinkatom nur durch Anregung eines Elektrons und gleichzeitige völlige Ablösung eines zweiten Elektrons entstehen. Linien aus Prozessen dieser Art dürften nicht scharf, sondern müßten sehr verwaschen sein, weil die Energie des wegfliegenden Elektrons nicht gequantelt ist und deshalb jeder

[1]) A bedeutet $^2D_{5/2}\,(3d)^9\,(4s)^2$ des Zn^+, liegt 138488 cm^{-1} über $^1S_0\,(3d)^{10}\,(4s)^2$ des Zn. — [2]) B bedeutet $^2D_{3/2}\,(3d)^9\,(4s)^2$ des Zn^+, liegt 141207 cm^{-1} über $^1S_0\,(3d)^{10}\,(4s)^2$ des Zn.

solcher Übergang die Natur eines „Grenzkontinuums“ hat. Die Annahme eines solchen Doppelsprunges wird weiterhin dadurch widerlegt, daß die aufgefundenen Terme nicht das bekannte Dublettsystem des Zn^+ bilden.

Aus diesen Gründen ist es notwendig, auch die *oberen Zustände dem neutralen Zinkatom* zuzuschreiben.

Terme so hoher Energie könnten aus dem normalen Atom entstehen:

1. aus der simultanen Anregung der beiden Valenzelektronen,

2. aus der Anregung eines Elektrons, das fester gebunden ist als ein Valenzelektron, oder

3. aus der gleichzeitigen Anregung eines fester gebundenen Elektrons *und* eines Valenzelektrons.

Die Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten aus der Analyse der auftretenden Spektren lautet, daß — analog zum Hg- und Cd-Spektrum in diesem Wellenlängenbezirk — *ein* aus der abgeschlossenen $(3\,d)^{10}$-Schale angeregtes Elektron der Träger des Spektrums ist, also der Fall 2 vorliegt.

Anregungsschema. Das Funkenspektrum des Zinks (Zn II) ist von G. v. Salis[1]) und von Takahashi[2]) analysiert worden. Die relative Lage der tiefen Anregungszustände, bezogen auf den Grundzustand des Zinkions oder den des neutralen Zinkatoms, ist:

Term X	$Zn^+(4\,s\,{}^2S) - X$ cm^{-1}	$Zn(4\,s^2\,{}^1S_0) - X$ cm^{-1}
$(3\,d)^{10}\,4\,s\;{}^2S_{1/2}$	0	75 766,8
$(3\,d)^{10}\,4\,p\;{}^2P_{1/2}$	48 480,18	124 247,0
$(3\,d)^{10}\,4\,p\;{}^2P_{3/2}$	49 353,71	125 120,5
$(3\,d)^9\,(4\,s)^2\;{}^2D_{5/2}$	62 721,21	138 488,0
$(3\,d)^9\,(4\,s)^2\;{}^2D_{3/2}$	65 440,27	141 207,1
$(3\,d)^{10}\,5\,s\;{}^2S_{1/2}$	88 435,81	164 202,6
$(3\,d)^{10}\,4\,d\;{}^2D_{3/2}$	96 908,03	172 674,8
$(3\,d)^{10}\,4\,d\;{}^2D_{5/2}$	96 958,81	172 725,6

Während $4\,s\,{}^2S_{1/2}$ des Zn^+ die Seriengrenze des Zn I ist, kommen für die hier untersuchten Absorptionsspektren die höheren Zn^+-Terme als Grenzen in Betracht.

[1]) G. v. Salis, Ann. d. Phys. **76**, 145, 1925. — [2]) Y. Takahashi, ebenda **3**, 27, 1929.

Nach Fall 1 würde die gleichzeitige Anregung der beiden Valenzelektronen dem Schema folgen:

$$\left.\begin{array}{l}(3\,d)^{10}\,(4\,s)^2 \rightarrow (3\,d)^{10}\,4\,p\,ms,\\ \quad\text{oder}\quad \rightarrow (3\,d)^{10}\,4\,p\,md,\end{array}\right\}\ \text{Grenze}\ (3\,d)^{10}\,4\,p,\ {}^2P\ (\mathrm{Zn}^+)$$

$$\text{oder}\quad \rightarrow (3\,d)^{10}\,5\,s\,mp,\quad \text{Grenze}\ (3\,d)^{10}\,5\,s,\ {}^2S\ (\mathrm{Zn}^+)$$

$$\text{oder}\quad \rightarrow (3\,d)^{10}\,4\,d\,mp,\quad \text{Grenze}\ (3\,d)^{10}\,4\,d,\ {}^2D\ (\mathrm{Zn}^+).$$

Dabei ist also für ein Elektron $\Delta l = 1$, für das zweite $\Delta l = 0$ oder 2, insgesamt $\Delta L = 1$. Die *Grenzen aus Doppelsprüngen der möglichen Termserien* sind demnach *die* Zn II-*Terme* $4\,p\,{}^2P_{1/2,\,3/2}$, $5\,s\,{}^2S_{1/2}$ und $4\,d\,{}^2D_{3/2,\,5/2}$.

Die andere Möglichkeit Fall 2: Anregung *eines* „inneren" d-Elektrons, führt wegen $\Delta l = \pm 1$ zu dem Schema:

$$\begin{array}{lll}\text{Grundterm:} & (3\,d)^{10}\,(4\,s)^2 \rightarrow & \\ & \rightarrow (3\,d)^9\,(4\,s)^2\,4\,p & (3\,d)^9\,(4\,s)^2\,4\,f\\ & \rightarrow (3\,d)^9\,(4\,s)^2\,5\,p & (3\,d)^9\,(4\,s)^2\,5\,f\\ \text{Grenze:} & (3\,d)^9\,(4\,s)^2 & = (3\,d)^9\,(4\,s)^2 = {}^2D\ (\mathrm{Zn}^+)\end{array}$$

Die Anregung eines *inneren Elektrons* muß *als Seriengrenze* die Konfiguration $(3\,d)^9\,(4\,s)^2$ besitzen, welche in *die Terme* ${}^2D_{5/2}$ *und* ${}^2D_{3/2}$ aufspaltet.

Eine Kombination der Anregung eines inneren plus jener eines Valenzelektrons, die wir oben unter 3 in Betracht gezogen hatten, würde zu Seriengrenzen führen, die *nicht Terme aus dem bekannten* Zn^+-Spektrum sind.

Zur Entscheidung zwischen den denkbaren Anregungsmöglichkeiten versuchen wir, die Energiewerte, die sich als obere Niveaus aus den Absorptionslinien ergeben, in Serien zu ordnen.

In der Tabelle 1 sind für die Termserien die Zn^+-Terme ${}^2D_{5/2}$ und ${}^2D_{3/2}$ der Konfiguration $(3\,d)^9\,(4\,s)^2$ als Grenzen angenommen worden. Es ergibt sich eine evidente Regelmäßigkeit in den effektiven Quantenzahlen und ferner eine Bestätigung des Termschemas des Palladiums, wie es auch bei Hg I[b] und Cd I[b] gefunden wurde.

Termschema. Bei der optischen Anregung der $(3\,d)^{10}$-Schale bleibt der Rumpf $(3\,d)^9$ als ${}^2D$ zurück. Die abgeschlossene $(4\,s)^2$-Schale bleibt unverändert, sie kann also aus der Betrachtung der Kopplungen ebenso ausgelassen werden wie die inneren unveränderten abgeschlossenen Schalen. Das angeregte Elektron wird wegen $\Delta l = \pm 1$ zu einem mp- oder mf-Elektron. Die gesamte Mannigfaltigkeit der Terme ist für diese Konfigurationen:

$d^9\,s^2\,mp$: ${}^1P_1$, ${}^1D_2$, ${}^1F_3$; ${}^3P_{0,1,2}$, ${}^3D_{1,2,3}$, ${}^3F_{2,3,4}$.

$d^9\,s^2\,mf$: ${}^1P_1$, ${}^1D_2$, ${}^1F_3$, ${}^1G_4$, ${}^1H_5$; ${}^3P_{0,1,2}$, ${}^3D_{1,2,3}$, ${}^3F_{2,3,4}$, ${}^2G_{3,4,5}$, ${}^3H_{4,5,6}$.

Von diesen Termen kämen für eine optische Kombination mit dem $^1S_0$-Grundterm im normalen (LS)-Kopplungsfall nur die $^1P_1$-Terme und schwächer die $^3P_1$-Terme in Frage. Unter der Annahme, daß bei der Anregung der $(3\,d)^{10}$-Schale (wie beim Palladium) eine (j, j)-Kopplung auftritt, kann der Grundzustand mit $J = 0$ (wegen $\Delta l = 0{,}1$, aber $0 \to 0$ verboten) mit allen von den obengenannten Termen kombinieren, deren Quantenzahl J den Betrag 1 hat, also aus $d^9\,s^2\,mp$ mit $^1P_1$, $^3P_1$, $^3P_1$ und aus $d^9\,s^2\,mf$ mit $^1P_1$, $^3P_1$, $^3D_1$.

Nach dem von Hund zuerst[1]) abgeleiteten Kopplungsschema für die $d^9\,mp$-Terme des Pd, das sich an Hg I^b und Cd I^b bewährt hat, ist zu erwarten, daß die Terme $m\,^3P_1$ und $m\,^3D_1$ zur Grenze $(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,^2D_{3/2}$ konvergieren, die Reihe $mp\,^1P_1$ zur niedrigeren Grenze $(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,^2D_{5/2}$: die Grenzen liegen „verkehrt" und die Terme des Multipletts gleichfalls. Die aus der Anregung zu einem mf-Elektron entstehenden $m\,^3P_1$-Terme konvergieren zur Grenze $(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,^2D_{5/2}$; die zu $(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,^2D_{3/2}$ laufende mf-Serie bezeichnen wir — wie bei Hg I^b und Cd I^b — als $m\,^1P_1$, ohne dies besser beweisen zu können als durch die Wahrscheinlichkeit, daß diese Serie stärker zu erwarten ist als die dritte mögliche Serie $m\,^3D_1$, und den Befund, daß nur zwei Serien aus mf beobachtet wurden. Es würde dann ein regelrechtes mf-Multiplett vorliegen, das zu „verkehrten" Grenzen konvergiert[2]).

Die Zuordnung der beobachteten Terme zu den Einzelwerten von mp bzw. mf geschieht wieder nach dem Abschätzungsverfahren, das in Tabelle 2 durchgeführt ist. Der Vergleich der Terme des Zn I mit Zn I^b entspricht der Annahme, daß die Bindung eines Elektrons in einer mp- (oder mf-) Bahn an einen Rumpf $d^{10}\,s$ ungefähr mit der gleichen Energie erfolgt wie die Bindung in der gleichen Bahn an den Rumpf $d^9\,s^2$. Zu einem weiteren Vergleich ziehen wir den Rumpf $d^{10}\,s^2$ des nächsthöheren Elements heran, d. h. also, wir verfolgen die Beziehung unseres Spektrums zum Bogenspektrum des folgenden Elements (Gallium).

In der Tabelle 2 sind zuerst die Terme des Zn I-Spektrums aufgeführt, dann die neuen des Zn I^b und schließlich die Terme des Gallium I. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der beiden letzten Termreihen. Der Ersatz von d^9s^2 durch $d^{10}\,s^2$ des nächsthöheren Elements ist besser als jener durch $d^{10}\,s$, denn hier (Zn I^b—Zn I) liegt der Unterschied schon in den äußeren wirksamen Zonen des Atoms: es fehlt ein s-Elektron; dagegen im anderen

[1]) F. Hund, Linienspektren, S. 201. Berlin, Springer, 1927. — [2]) Vgl. F. Hund, ZS. f. Phys. **52**, 601, 1929.

Tabelle 2.

Vergleich der Zn I^b-Terme mit den entsprechenden der benachbarten Spektren[1]).

Leuchtelektron $m\,l$	Zn I $(3\,d)^{10}\,4\,s\;m\,l$		Zn I^b $(3\,d)^9\,(4\,s)^2\;m\,l$		Ga I $(3\,d)^{10}\,(4\,s)^2\;m\,l$	
$4\,p$	$^1P_1$	29 015,0	$^1P_1$	48 330	$P_{3/2}$	47 552,4
	$^3P_1$	43 260,36	$^3P_1$	46 490	$P_{1/2}$	48 378,5
$5\,p$	$^1P_1$	12 851,2	$^1P_1$	15 018	$P_{3/2}$	15 218,0
	$^3P_1$	14 488,50	$^3P_1$	15 239	$P_{1/2}$	15 326,0
$6\,p$	$^1P_1$	7 154,3	$^1P_1$	7 871	$P_{3/2}$	7 963,2
	$^3P_1$	7 682,24	$^3P_1$	7 993	$P_{1/2}$	8 004,3
$7\,p$	$^1P_1$	4 542,85	$^1P_1$	4 850	$P_{3/2}$	4 918,5
	$^3P_1$	4 780,84	$^3P_1$	4 915	$P_{1/2}$	4 930,4
$8\,p$	$^1P_1$	3 135,65	$^1P_1$	3 303		
	$^3P_1$	3 264,05	$^3P_1$	3 314		
$9\,p$	$^1P_1$	2 292,1	$^1P_1$	2 422		
	$^3P_1$	2 370,45	$^3P_1$	2 384		
$10\,p$	$^1P_1$	1 749,4	$^1P_1$	1 832		
			$^3P_1$	1 830		
$11\,p$			$^1P_1$	1 428		
			$^3P_1$	1 445		
$12\,p$			$^1P_1$	1 144		
			$^3P_1$	1 148		
$4\,f$	$^3F_3$	6 927,5	$(^3P_1?)$	6 817		
			$(^1P_1?)$	7 729		
$5\,f$	$^3F_3$	4 438,6	$(^3P_1?)$	4 499		

Falle (Zn I^b—Ga) sind die gleichen s^2-Elektronen vorhanden, und der Unterschied liegt erst in der tieferen Schale, wo ein d-Elektron fehlt, dessen Feld viel eher durch die um 1 erhöhte Kernladungszahl kompensiert wird. Die Bindungsfestigkeit eines äußeren p-Elektrons zeigt infolgedessen in diesem Falle viel ähnlichere Beträge.

Die Aufspaltungsbeträge $\Delta\nu$ der beiden $m\,P$-Terme sind in Zn I am größten, in Zn I^b noch etwa zweimal so groß als in Ga I. (In den früheren Vergleichen waren die Aufspaltungsbeträge bei Hg I^b—Tl I und Cd I^b—In I sehr ähnlich.)

Aus der Tabelle 2 geht hervor, daß eine völlig eindeutige Zuordnung m, p und f für die Einzelterme möglich ist. Die Unterscheidung der Serien

[1]) Zn I und Ga I nach Paschen-Götze, Seriengesetze. Berlin, J. Springer, 1922.

nach Russell-Saunders-Symbolen $m\,^1P_1$, $m\,^3P_1$ und $m\,^3D_1$ ist leicht zu treffen, da die $m\,^3D_1$-Serie viel schwächer ist (drei Glieder) als die beiden anderen Serien (je neun Glieder). Da die schwache Serie zu $^2D_{3/2}$ konvergiert, muß die zu $^2D_{5/2}$ laufende $m\,^1P_1$ sein, und die zweite zu $^2D_{3/2}$ ist $m\,^3P_1$. Gestützt wird dieser Schluß noch durch den Befund, daß die $m\,^3D_1$-Terme

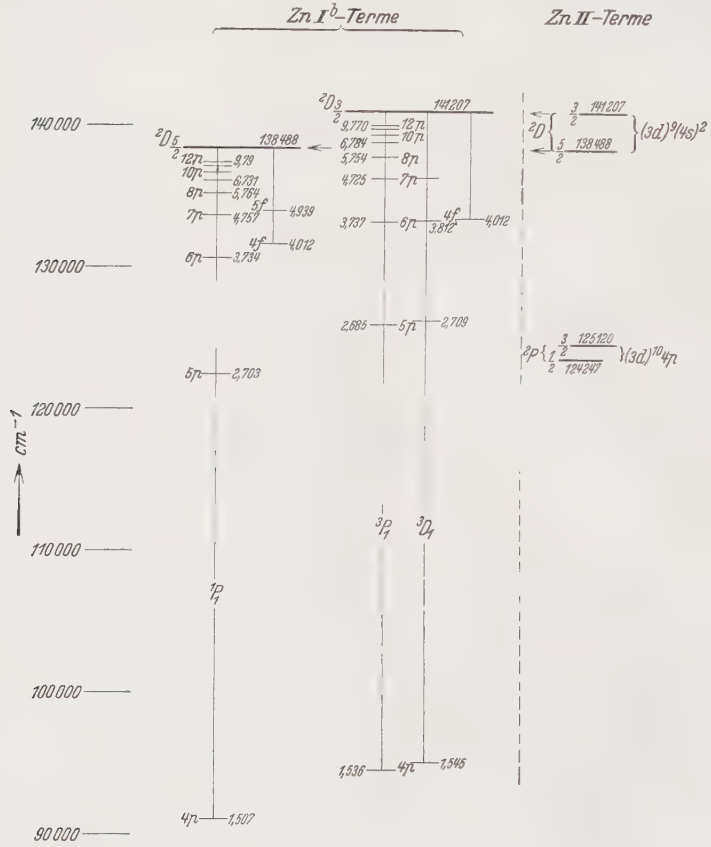


Fig. 2. Schema der Terme des Zn Ib, die durch Absorption vom Zn-Grundterm $(3\,d)^{10}(4\,s)^2$ erreicht werden. Die Zahlen in cm^{-1} sind auf diesen als Nullpunkt bezogen. Rechts sind die im gleichen Energiebereich liegenden Terme des Zn^+ eingetragen. Die Zahlen neben den Termen sind die effektiven Quantenzahlen.

stets oberhalb des $m\,^3P_1$-Terms aus der gleichen Konfiguration liegen — daß also das Multiplett „verkehrte" Termordnung mit $m\,^1P_1$ am tiefsten und $m\,^3D_1$ am höchsten aufweist —, gemäß der Hundschen Theorie der Zuordnung zu Grenzen.

Weiterhin sind die tiefsten P-Terme sehr stark verbreitert, da sie als „ungerade“ $(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,m\,p\,{}^{1,3}P_1^0$-Terme in das Kontinuum oberhalb der „ungeraden“ $(3\,d)^{10}\,4\,s\,m\,p\,{}^{1,3}P_1^0$-Terme des Zn I-Spektrums zerfallen können. Dagegen sind die ungeraden $(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,m\,p\,{}^3D_1^0$-Terme recht scharf, weil ihr Zerfall durch Autoionisation in das Kontinuum oberhalb der geraden $(3\,d)^{10}\,4s\,m\,d\,{}^3D_1$-Terme des Zn I nur sehr selten erfolgt. Dieser Befund stützt einerseits die Regeln von Shenstone[1]) für die Autoionisation, andererseits die richtige Bezeichnung der aufgefundenen Serien.

In der Tabelle 1 ist die Zuordnung der Linien nach diesem Schema durchgeführt. Das gesamte Schema und die Zahl der Serien zu den Konvergenzgrenzen sprechen für eine (j, j)-Kopplung und für die Richtigkeit der Annahme, daß an *der Entstehung dieser Spektren keines der Valenzelektronen beteiligt* ist, sondern daß im normalen Zinkatom *lediglich ein Elektron aus einer inneren Schale angeregt* wird.

Die Fig. 2 gibt ein Bild des Schemas der so gewonnenen Terme und ihre Lage zum bekannten Schema des Zn II wieder. In der Tabelle 3 sind die beobachteten Linienserien und die charakteristischen Werte für die oberen Zustände der Absorption zusammengestellt.

Tabelle 3. Serien des Zn Ib.

$(3\,d)^{10}\,(4\,s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (3\,d)^9\,(4\,s)^2\,m\,p\,{}^1P_1^0$

[Grenze $\rightarrow$ $Zn^+\,(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,{}^2D_{5/2} = 138488\ cm^{-1}$].

m:	4	5	6	7	8
λ	1109,1	809,92	765,60	748,29	739,72
ν	90 160	123 470	130 617	133 638	135 185
$m\,p$ . .	48 330	15 018	7 871	4 850	3 303
n^* . . .	1,507	2,703	3,734	4,757	5,764

m:	9	10	11	12
λ	734,94	731,76	729,61	728,10
ν	136 066	136 656	137 060	137 345
$m\,p$ . . .	2 422	1 832	1 428	1 144
n^* . . .	6,731	7,740	8,766	9,79

[1]) A. G. Shenstone, Phys. Rev. (2) **38**, 873, 1931.

$(3\,d)^{10}\,(4\,s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (3\,d)^9\,(4\,s)^2\,mp\,{}^3P_1^0$

[Grenze $\rightarrow$ $Zn^+\,(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,{}^2D_{3/2} = 141207\ cm^{-1}$].

m:	4	5	6	7	8
λ	1055,8	793,85	750,67	733,72	725,25
ν	94 720	125 968	133 214	136 292	137 883
$m\,p$ . . .	46 490	15 239	7 993	4 915	3 314
n^* . . .	1,536	2,685	3,705	4,725	5,754

m:	9	10	11	12
λ	720,39	717,48	715,50	713,99
ν	138 813	139 377	139 762	140 059
$m\,p$ . . .	2 384	1 830	1 445	1 148
n^* . . .	6,784	7,744	8,714	9,77

$(3\,d)^{10}\,(4\,s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (3\,d)^9\,(4\,s)^2\,mp\,{}^3D_1^0$

[Grenze $\rightarrow$ $Zn^+\,(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,{}^2D_{3/2} = 141207\ cm^{-1}$].

m:	4	5	6
λ	1049,8	792,05	749,91
ν	95 256	126 255	133 349
$m\,p$ . . .	45 950	14 952	7 858
n^* . . .	1,545	2,709	3,737

$(3\,d)^{10}\,(4\,s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (3\,d)^9\,(4\,s)^2\,mf\,({}^3P_1^0\,?)$

[Grenze $\rightarrow$ $Zn^+\,(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,{}^2D_{5/2}$ $= 138488\ cm^{-1}$].

m:	4	5
λ	759,47	746,33
ν	131 671	133 989
$m\,p$ . .	6 817	4 499
n^* . . .	4,012	4,939

$(3\,d)^{10}\,(4\,s)^2\,{}^1S_0$ $\rightarrow (3\,d)^9\,(4\,s)^2\,mf\,({}^1P_1^0\,?)$

[Grenze $\rightarrow$ $Zn^+\,(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,{}^2D_{3/2}$ $= 141207\ cm^{-1}$].

m:	4
λ	749,91
ν	133 478
$m\,p$ . . .	7 729
n^* . . .	3,812

Anhang:

Vergleich der Terme und ihrer Werte in Hg I^b, Cd I^b *und* Zn I^b.

Lediglich in Hg I^b liegt ein (oberer) Term der Absorptionsserien aus der Anregung der $(d)^{10}$-Schale innerhalb des diskreten Spektrums; dort ist die Grenze dieser Serien besonders niedrig über der normalen Ionisierungsspannung gelegen. Alle anderen Terme liegen oberhalb des diskreten Spektrums.

Die relative Lage der Terme ordnet sich stets zum gleichen Schema: Zur Grenze $d^9\,s^2\,{}^2D_{5/2}$ läuft eine Reihe $m\,{}^1P_1^0$, zur höheren Grenze $d^9\,s^2\,{}^2D_{3/2}$ laufen $m\,{}^3P_1^0$ und $m\,{}^3D_1^0$, wobei $m\,{}^3D_1^0$ stets etwas höher liegt.

Für die Terme aus $d^9\,s^2\,mf$ werden nur zwei Serien gefunden, zu jeder Grenze einer; eine Bezeichnung kann nicht mit Sicherheit gegeben werden.

Die Grenzkontinua für die Bogenspektren der Elemente machen sich auf den Absorptionsaufnahmen kaum bemerkbar; die Intensität der neuen Absorptionslinien überschreitet die Intensitäten der Kontinua um mehrere Zehnerpotenzen. Deshalb ist zu erwarten, daß auch in den Formeln für den Dispersionsverlauf dieser Metalldämpfe im Ultraviolett die Absorptionsstellen der stärksten I^b-Linien eine größere Bedeutung finden werden als die Seriengrenzen der Bogenspektren.

Nur die ${}^{3,1}P_1^0$-Terme, die dicht über der Seriengrenze liegen, sind sehr diffus, die höheren werden schnell scharf. Es bestätigen sich damit die Regeln von Shenstone. Auffallend ist es, daß dadurch den Termen Symbole gemäß einer (LS)-Kopplung zugeordnet werden können, obgleich die energetische Lage der Terme reine (jj)-Kopplung vermuten läßt. Allerdings zeigt auch der tiefste Term in Hg I^b ($6\,p\,{}^1P_1^0$) ausgesprochen die Natur eines Singulett- und P-Terms an den Störungen[1]), die er im diskreten Spektrum bewirkt. Es ist also zur Beschreibung mancher Wirkungen (Störungen, Autoionisation) zweckmäßig, Terme noch mit (LS)-Symbolen zu bezeichnen, die — ihrer energetischen Lage nach beurteilt — gemäß (jj) gekoppelt sind. Dies kann als ein Notbehelf dafür aufgefaßt werden, daß die wahren Kopplungsverhältnisse komplizierter sind und daß für diese intermediären Fälle noch keine Nomenklatur entwickelt ist.

Ob in diesen Serien oberhalb der Grenze Störungen aus anderen Konfigurationen auftreten, kann infolge der geringen Beobachtungsdaten (nur Terme mit $J = 1$ treten auf und die Meßgenauigkeit ist nicht hoch) nicht entschieden werden. Starke Störungen wurden nicht gefunden. Insbesondere bewirkt auch in den Serien zur oberen Grenze ${}^2D_{3/2}$ das Passieren der Funkenterme ${}^2D_{5/2}$ keine neue Diffusität, auch anschließend an die Funkenterme ${}^2P_{1/2,\,3/2}$ wird keine solche beobachtet, obgleich diese die Grenzen einiger Serien gleicher Symmetrie aus der gleichzeitigen Anregung der beiden Valenzelektronen bilden.

Die Terme $d^9 s^2 mp$ werden in ihrem Werte gut durch die Terme $d^{10} s^2 mp$ angenähert: *Das I^b-Spektrum kann aus dem Bogenspektrum des im peri-*

[1]) A. G. Shenstone u. H. N. Russell, Phys. Rev. (2) **39**, 415, 1932; vgl. auch H. Beutler, ZS. f. Phys. **84**, 289, 1933.

odischen System folgenden Elements abgeschätzt werden, wenn die Grenzen der Serien aus dem Funkenspektrum bekannt sind. Besonders gilt dies für die hohen Terme. Weniger gut gelingt die Berechnung mit Hilfe des Bogenspektrums des gleichen Elements.

Die Ursache dafür ist aus dem Vergleich der Rumpfstrukturen erkennbar: der I^b-Term $d^9 s^2 ml$ unterscheidet sich von dem Term $d^{10} sml$ des Bogenspektrums des gleichen Elements in der äußeren Gruppe (s^2 statt s) *und* in der nächsten Gruppe (d^9 statt d^{10}), dagegen von dem Term $d^{10} s^2 ml$ im Bogenspektrum des im periodischen System folgenden Elements *nur* in der d-Gruppe (d^9 statt d^{10}, dagegen beide Male s^2). Die um 1 höhere Kernladung im nächsten Element ist durch das zusätzliche Elektron kompensiert. Das Feld um die Rumpfformen $d^9 s^2$ und $d^{10} s^2$, welches ein Elektron ml vorfindet, ist also in beiden Fällen nahezu gleich.

Man wird deshalb auch für die Termserien der I^b-Spektren mit $l = s$ oder d, die wir nicht in Absorption erhalten, gute Abschätzungen durchführen können, die bis auf die Beträge aus den Multiplettaufspaltungen genau sind.

Aus den Tabellen[1]) ist zu ersehen, daß ganz allgemein die Werte der $d^9 s^2 mp\,^3P_1$-Terme größer sind als die der $d^9 s^2 mp\,^1P_1$-Terme (für gleiches m, jeder Term auf seine Grenze bezogen). Dies ist das gleiche Verhalten wie in den entsprechenden $d^{10} s\,mp\,^3P_1$- und $^1P_1$-Termen des Bogenspektrums; die Aufspaltungsbeträge sind in den I^b-Spektren geringer, da nur die magnetische Wechselwirkung auftritt (wie beim Hg I^b beschrieben).

Für die tiefen Terme macht sich eine Besonderheit geltend:

In Hg I^b bleibt die Reihenfolge erhalten: $6p\,^3P_1 > 6p\,^1P_1$.
In Cd I^b sind beide Terme nahezu gleich: $5p\,^3P_1 \simeq 5p\,^1P_1$.
In Zn I^b ist die Reihenfolge verkehrt: $4p\,^3P_1 < 4p\,^1P_1$,
dagegen schon: $(5p\,^3P_1 > 5p\,^1P_1$.

Dieser Befund könnte auf Störungen zurückzuführen sein:

1. Durch das Kontinuum über der normalen Seriengrenze. Das Verhalten, das aus der größeren oder geringeren Nähe der I^b-Terme beim Bogenspektrum zu erwarten wäre, ist ein ganz anderes. Für die beiden tiefen Zn-Terme wäre eher das entgegengesetzte Verhalten wahrscheinlich.

2. Durch die im gleichen Gebiet liegenden Terme aus der gleichzeitigen Anregung der beiden Valenzelektronen. Da aber keine Autoionisation der I^b-Terme stattfindet, die dicht über den Grenzen der Serien aus der An-

[1]) Tabelle 2 in Teil I, (l. c.).

regung von zwei Elektronen liegen, ist es schwer einzusehen, weshalb die diskreten Terme aus zwei angeregten Elektronen starke Störungen bewirken sollen. Außerdem liegen diese Terme in dem kritischen Gebiet schon sehr dicht, wodurch starke Verschiebungen erschwert werden.

Es ist also sehr unwahrscheinlich, daß äußere Ursachen diese Umkehrung beim Zn bewirken. Es sei die Vermutung ausgesprochen, daß eine Resonanzaufspaltung vorliegt: Die Richtung der Abweichung des Zn I^b (im Vergleich zu Hg I^b) liegt in dem Sinne einer Vergrößerung des Abstandes der beiden Terme $^3P_1$ und $^1P_1$ (wobei die Aufspaltung der Grenzen bei der wahren Termlage berücksichtigt ist).

Das bedeutet, daß im Zn I^b eine Austauschresonanz zwischen der $(3\,d)^9$-Schale und dem durch die $(4\,s)^2$-Schale abgeschirmten 4 p-Elektronen stattfindet, während diese in dem analogen Cd I^b-Term $(4\,d)^9\,(5\,s)^2\,5\,p$ und noch mehr in Hg I^b $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p$ zu vernachlässigen ist und in den höheren mp-Termen aller dieser Serien ganz zurücktritt.

II. Das Dublett im Kalium-Dampf bei 660 Å aus der Anregung der $(3\,p)^6$-Schale. (KI^b-Resonanz-Linien.)

Auf dem He-Kontinuum als Hintergrund wird in K-Dampf die Absorption zweier Linien bei 660 Å beobachtet. Die Entstehung dieses Dubletts wird dem Übergang $^2S_{1/2}\,(3\,p)^6\,4\,s \rightarrow {}^2P_{1/2,\,3/2}\,(3\,p)^5\,(4\,s)^2$ zugeschrieben; es liegen die längstwelligen Linien des K I^b-Spektrums vor, nach der Röntgennomenklatur M_2-Absorptionslinien.

Experimentelles. Zur Untersuchung der Lichtabsorption im Gebiet von 1200 bis 600 Å wurde Kalium-Metall (Kahlbaum) durch mehrfache Destillation im Vakuum von Gasen befreit und direkt in die Apparatur hineindestilliert. Im Absorptionsrohr von 25 cm Länge wurden Dampfdichten von 0,03 bzw. 0,4 mm (entsprechend den Sättigungsdrucken bei

Fig. 1. K I^b Linien in Absorption (hell) auf dem He_2-Kontinuum.

237 und 311° C) angewendet. Die Aufnahmen zeigten lediglich zwei starke Absorptionslinien bei 650 Å, die gegen die Ne I-Emissionslinien vermessen wurden. In der Reproduktion sind die Linien erkennbar (Fig. 1).

Deutung. Die beiden Absorptionslinien entsprechen Übergängen vom Grundzustand des *K*-Atoms zu oberen Termen, die bei etwa 150000 cm^{-1} weit über der Seriengrenze des K I-Bogenspektrums (35006 cm^{-1}) liegen. Es ist also unmöglich, die oberen Terme der Absorptionslinien aus der Anregung des Valenzelektrons zu erklären.

Die Annahme der Anregung eines fester gebundenen Elektrons ist also notwendig. Gemäß der Konfiguration der Kaliumhülle $(1\,s)^2\,(2\,s)^2\,(2\,p)^6\,(3\,s)^2\,(3\,p)^6\,4\,s$ ist zunächst an die Anregung der $(3\,p)^6$-(Argon)-Schale zu denken: Diese Annahme ist hinreichend zur Deutung der Absorptionslinien, kann aber an den zwei isolierten K-Linien bei 650 Å nicht streng bewiesen werden. Erst die später beschriebenen Untersuchungen der analogen Rb- und Cs-Spektren liefern diesen Beweis aus der Analyse der Systeme von etwa 50 Absorptionslinien.

Die optische Anregung der $(3\,p)^6$-Schale läßt im K-Atom als längstwellige Linien $(3\,p)^6\,4\,s \to (3\,p)^5\,(4\,s)^2$ oder $\to (3\,p)^5\,4\,s\,3\,d$ erwarten, wobei die $(3\,p)^5$-Schale als $^2P_{3/2}$- oder $^2P_{1/2}$-Rumpf zurückbleiben kann. Höhere Anregung eines Elektrons aus $(3\,p)^6$ führt schließlich zu dessen Ablösung bei der Seriengrenze $(^2P_{3/2,\,1/2})\,4\,s$, d. h. zur Termgruppe $(3\,p)^5\,4\,s\,^{3,1}P$ des K^+, die aus dem Funkenspektrum (K II) bekannt ist[1]).

Die beiden niedrigsten Glieder der Serien, welche zu diesen Grenzen konvergieren, liegen in den beobachteten Absorptionslinien vor. Aus der Gruppierung $(3\,p)^5\,(4\,s)^2$ sind lediglich zwei Terme zu erwarten, da für die beiden $(4\,s)$-Elektronen nach dem Pauli-Prinzip nur die antiparallele Stellung $[(4\,s)^2 = {}^1S_0]$ möglich ist. So entstehen aus $(3\,p)^5\,(4\,s)^2$ die Terme $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$. Dagegen sind von der Konfiguration $(3\,p)^5\,4\,s\,3\,d$ durch optischen Übergang vom $^2S_{1/2}$-Grundzustand des Kaliums elf Terme, die dicht benachbart liegen, erreichbar (wie unten beim Cs ausführlich abgeleitet wird).

Es ist also plausibel, die gefundene Gruppe von zwei Linien dem Übergang $^2S_{1/2}\,(3\,p)^6\,4\,s \to {}^2P_{1/2,\,3/2}\,(3\,p)^5\,(4\,s)^2$ zuzuordnen, weil zu dieser gerade (siehe oben) zwei Übergänge theoretisch möglich sind.

Diese Dublettaufspaltung steht in enger Beziehung zu den Halogenatomen. Im Cl-Termschema entstammt der Grundterm ^2P der Konfiguration $(3\,p)^5$; er bildet das „verkehrte" Dublett $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ ($^2P_{3/2}$ tieferliegend[2]). Unser neuer Kaliumterm entsteht aus dieser Schale, wenn eine abgeschlossene $(4\,s)^2$-Schale zugefügt wird (und die Kernladung um $+\,2$ vermehrt wird). Vermutlich wird dadurch die relative Lage von $^2P_{1/2}$ zu $^2P_{3/2}$ nicht verändert und auch $K\,(3\,p)^5\,(4\,s)^2$ bildet ein verkehrtes Dublett mit tieferliegendem $^2P_{3/2}$ (als $^2P_{1/2}$).

Diese Vermutung wird durch die Lage der Seriengrenzen bestätigt. $(3\,p)^5\,4\,s$ bildet im K II [dem Argon-Bogenspektrum[3]) entsprechend] eine

[1]) I. S. Bowen, Phys. Rev. (2) **31**, 497, 1928. — [2]) Vgl. F. Hund, Linienspektren, S. 127, Berlin, J. Springer, 1927. — [3]) K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **40**, 839, 1927; E. Rasmussen, ebenda **75**, 695, 1932.

Termgruppe, die als $^{3,1}P$ bezeichnet werden kann, in der aber schon (jj)-Kopplung vorherrscht. Von dieser Gruppe gehören die beiden niedrigen ($^3P_2$ und $^3P_1$) zu $(3\,p)^5_{^3/_2}\,4\,s$, die höheren ($^3P_0$ und $^1P_1$) zu $(3\,p)^5_{^1/_2}\,4\,s$. Bei der Zufügung eines weiteren $4\,s$-Elektrons werden aus diesen vier Termen nur zwei Terme gebildet, von denen nach den obigen Ableitungen der tiefere Term zu den niedrigeren, der höhere Term zu den höheren Seriengrenzen gehört; nur bei dieser Zuordnung werden Überschneidungen der Termserien mit gleichem j vermieden.

Der Beweis für die richtige Benennung der beiden Absorptionslinien ist aus ihrer exakten Analogie zu den unten beschriebenen Spektren des Rb und Cs zu ersehen.

Tabelle 1. K I^b-Resonanzlinien.

Intensität	Wellenlänge in Å	Wellenzahl in cm^{-1}	Oberer Term	Grenze in cm^{-1}	n^*	Term in cm^{-1}
10	662,38	150 970	$(3\,p)^5\,(4\,s)^2\,{}^2P_{^3/_2}$	$^3P_2$: 197 511	1,536	46 541
6	653,31	153 066	$(3\,p)^5\,(4\,s)^2\,{}^2P_{^1/_2}$	$^1P_1$: 201 465	1,506	48 399

In der Tabelle 1 sind die Linien verzeichnet. Die Grenzen, zu denen ihre Serien nach der Hundschen Theorie konvergieren, sind die Terme $^3P_2$ und $^1P_1$ in K^+ (s_5 und s_2 in der Bezeichnung nach Paschen), deren Zahlenwerte in Spalte 5 von dem Grundzustand des neutralen Kaliumatoms an gerechnet sind. Auf diese beiden als Grenzen (= 0) sind die Termzahlen (Spalte 7) und die effektiven Quantenzahlen (Spalte 6) bezogen.

In Emission sind diese Linien noch nicht beobachtet worden: Millikan und Bowen[1]) fanden etwa 40 andere Linien des K im Gebiete 900 bis 300 Å auf, die also wahrscheinlich sämtlich Funkenlinien sind.

Die Beziehung dieser Termwerte in K I^b zu den analogen in K I und Ca I ergibt folgendes Bild:

Tabelle 2. Vergleich der K I^b-Terme mit den benachbarten Spektren.

Rumpf:	K I	K I^b	Ca I
	$(3\,p)^6$	$(3\,p)^5\,4\,s$	$(3\,p)^6\,4\,s$
$+\,4\,s$	35 006	46 541 48 399	49 305
$+\,3\,d$	13 470		27 455

[1]) R. A. Millikan u. I. S. Bowen, Phys. Rev. (2) **23**, 1, 1924

Die Bindungsfestigkeit eines 4 s-Elektrons an $(3\,p)^5\,4\,s$ ist wieder nahezu gleich der eines solchen an $(3\,p)^6\,4\,s$ des nächsthöheren Elements. Aus dem Vergleich mit den viel kleineren D-Termen in K I und Ca I scheidet die Möglichkeit aus, daß unsere K I^b-Terme als $(3\,p)^5\,4\,s\,3\,d$ aufzufassen sind.

Es zeigt sich wiederum die *nahe energetische Übereinstimmung zwischen einem I^b-Spektrum und dem Bogenspektrum des folgenden Elements.* Da die Verschiedenheit für die tiefsten Terme relativ am größten ist, können die höheren, außerhalb unseres Spektralgebietes liegenden K I^b-Terme mit einer Genauigkeit abgeschätzt werden, welche die zu erwartenden Absorptionslinien auf 1% in der Wellenlänge bestimmt. Für die $(3\,p)^5\,4\,s\,m\,d$-Terme bleibt allerdings noch eine Ungenauigkeit infolge der Aufspaltungen dieser Multiplette offen, für deren Größe ein Bild aus den Abständen der Terme aus $(3\,p)^5\,m\,d$ in K II gewonnen werden kann; in Rb I^b und Cs I^b wird dieses Verfahren zur Identifizierung von Termen angewendet werden.

Herrn Geheimrat Haber sei für die Ermöglichung dieser Arbeit, Herrn Präsident Paschen für sein förderndes Interesse bestens gedankt.

III. Das Cs-Spektrum zwischen 1020 und 600 A aus der Anregung der $(5p)^6$-Schale (Cs I^b).

Mittels einer He-Entladung als Lichtquelle wurden in Cs-Dampf 115 Absorptionslinien zwischen 1010 und 640 A aufgefunden, von denen die intensiveren (54) in ein Termschema eingeordnet werden konnten. Diesen Linien entspricht die Anregung eines Elektrons aus der $(5p)^6$-Schale im neutralen Cs-Atom, bei unverändertem Valenzelektron. Das Spektrum wird Cs I^b genannt, nach der Röntgennomenklatur ist es ein O_2-Absorptionsspektrum. Die Ordnung zu Rydberg-Serien ist infolge vieler Störungen nicht mit Sicherheit durchführbar; es liegt die Anregung einer Edelgasschale vor, bei der allein schon starke Störungen auftreten (vgl. Xe I), und die entstehenden Terme werden durch das 6 s-Elektron weiter aufgespalten. Insgesamt werden sechs Serien $(5p)^6\,6s \rightarrow (5p)^5\,6sms$ und elf Serien $\rightarrow (5p)^5\,6smd$ aufgefunden; diese konvergieren zu den Termen $(5p)^5\,6s$ des $Cs^+\,{}^3P_{0,1,2}$ und $^1P_1$, deren letzter erst durch diese Analyse identifiziert wird. Die Linien sind relativ scharf. Die Termwerte des Cs I^b werden (bis auf das 5 d-Multiplett und die Größe der Aufspaltungen) von jenen des Ba I gut angenähert.

Experimentelles.

Das zur Aufnahme des Absorptionsspektrums im Gebiet von 1200 bis 600 Å verwendete Cäsiummetall (Kahlbaum) wurde zur Entfernung des schwer flüchtigen Paraffins in Petroläther gewaschen und umgeschmolzen, dann nach Befreiung von den Oberflächenschichten (durch Umschmelzen unter N_2) viermal im Hochvakuum destilliert. Die zu Absorptionsversuchen in die Apparatur eingebrachte Menge war etwa $^1/_4$ g. Der Dampfdruck in dem 25 cm langen Absorptionsrohr wurde zwischen 0,01 bis 0,3 mm (entsprechend den Temperaturen 120 bis 245° C) gehalten. Die Vermessung der Platten (sieben Aufnahmen) wurde im Zeiss-Komparator vorgenommen,

die Intensitäten sind visuell geschätzt. Als Eichlinien dienten He- und Ne-Linien in erster und zweiter Ordnung, Linien aus der H-Lyman-Serie und aus dem Hg II-Spektrum. Die Linien unter 720 Å sind größtenteils auch in zweiter Ordnung vermessen worden. Insgesamt wurden 116 Linien aufgefunden (siehe Tabelle 1). 54 Linien, darunter alle intensiven, konnten in ein Termschema geordnet werden, das Cs I^b genannt sei. K- oder Rb-Linien, die früher identifiziert wurden, waren auf den Cs-Aufnahmen nicht bemerkbar. 45 schwache Linien (meistens Intensität 0 oder 00) konnten nicht eingeordnet werden; darunter sind vermutlich Linien aus der gleichzeitigen Anregung von zwei Elektronen des Cs-Atoms vorhanden (Spektrum „Cs I^2“) und auch solche aus der Anregung der $(5\,s)^2$-Schale („Cs I^c“), während Verunreinigungen weniger wahrscheinlich sind.

Deutung.

Das neue Absorptionsspektrum des Cs bietet einen sehr verworrenen Anblick (Fig. 1). Im Gegensatz zu den kurzwelligen Spektren der zweiwertigen Elemente Zn, Cd, Hg ist es unmöglich, auf den ersten Blick eine

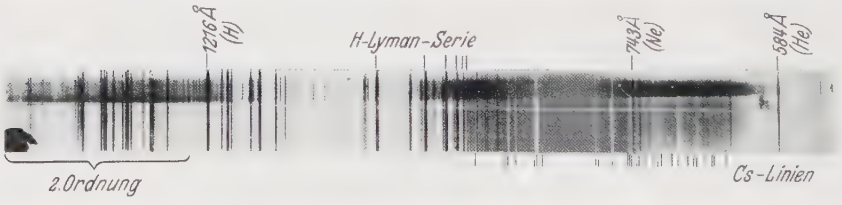


Fig. 1. Aufnahme des Cäsium-Absorptionsspektrums auf dem Kontinuum der He-Entladung.

Ordnung von Serien zu erkennen. Erst die genaue Vermessung und die gründliche Anwendung der Hundschen Theorie ermöglichte die Entwirrung. Die Schwierigkeiten liegen darin, daß eine vierfache Aufspaltung der Seriengrenzen vorliegt und daß ferner die Aufspaltung innerhalb einiger Multiplette einen Unterschied in den effektiven Quantenzahlen der Einzelterme von fast einer Einheit ausmacht.

Auf den Aufnahmen erscheinen ferner einige Gebiete bandenartiger, kontinuierlicher Absorption. Unabhängig vom Wechsel der Temperatur im Absorptionsgefäß und vom allmählichen Fortdestillieren des Cs blieb das Verhältnis der Bandenintensität zu jener der Absorptionslinien konstant. Eine Beziehung der Banden zu dem Termschema Cs I^b (Autoionisation?) konnte nicht aufgefunden werden. Vielleicht handelt es sich

Tabelle 1. Verzeichnis der Linien des Cäsiums und der daraus abgeleiteten Terme des Cs I^{b}-Spektrums.

Int.	Wellenlänge Å	Wellenzahl cm^{-1}	Konfiguration	Grenze [1]	Effekt. Quantenzahl (n^*)	Term
10	1007,5	99 259	$(5p)^5_{3/2}\ 6s^2,\ ^2P_{3/2}$	A	1,666	39 538
5	916,85	109 069	$(5p)^5_{1/2}\ 6s^2,\ ^2P_{1/2}$	D	1,558	45 202
8	881,13	113 491	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 5d$	A	2,082	25 306
00	879,63	113 684				
00	878,33	113 852				
00	876,45	114 096				
00	874,42	114 362				
5	872,91	114 560	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 5d$	B	2,106	24 750
20	850,78	117 539	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 5d$	A	2,272	21 258
10	849,57	117 707	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 5d$	B	2,254	21 603
2 *do?*	843,36	118 574	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 5d$	A	2,329	20 223
0	835,10	119 746				
00	833,58	119 964				
00	832,34	120 143				
1	815,31	122 653	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 5d$	A	2,607	16 144
2	809,73	123 498	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 7s\ ^2P_{3/2}$	A	2,678	15 299
00	808,05	123 754				
00	807,61	123 822				
00	806,14	124 048				
1	805,12	124 205	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 7s\ ^2P_{1/2}$	B	2,695	15 105
1,5	801,26	124 804	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 5d$	B	2,750	14 506
1	799,83	125 026	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 7s\ ^4P_{3/2}$	B	2,772	14 284
0	798,72	125 201				
0	798,40	125 250				
00	796,47	125 054				
00	794,62	125 846				
00	794,36	125 887				
2	792,37	126 203	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 6d$	A	2,952	12 594
2	790,59	126 488	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 6d$	B	2,959	12 822
6	784,77	127 426	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 6d$	A	3,107	11 371
3	782,06	127 868	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 6d$	B	3,097	11 442
2	781,41	127 973	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 6d$	A	3,184	10 824
2 *do?*	779,85	128 230				
00	778,68	128 422				
	775,4	128 960	Bandenkante			
00	775,10	129 015				
6	767,29	130 329	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 5d\ ^4F_{3/2}$	C	2,311	20 541

[1]) Die Bezeichnung $A-D$ der Grenzen bedeutet die Terme $^{3,1}P$ aus $(5p)^5\ 6s$ des Cs^+, und zwar in der Höhe über dem Grundterm ^2S des Cs:

A: $^3P_2 = 138797\ cm^{-1}$ } $(5p)^5_{3/2}\ 6s$ C: $^3P_0 = 150870\ cm^{-1}$ } $(5p)^5_{1/2}\ 6s$
B: $^3P_1 = 139310$ „ } $(5p)^5_{3/2}\ 6s$ D: $^1P_1 = 154271$ „ } $(5p)^5_{1/2}\ 6s$

Int.	Wellenlänge Å	Wellenzahl cm^{-1}	Konfiguration	Grenze	Effekt. Quantenzahl (n^*)	Term
30	766,13	130 527	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 5d\ {}^4F_{3/2}$	D	2,150	23 711
1	762,13	131 211	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 8s\ {}^2P_{1/2}$	B	3,681	8 099
1	761,87	131 256	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 6d$	B	3,691	8 054
0 di	760,43	131 504	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 8s\ {}^4P_{3/2}$	B	3,749	7 806
1	758,58	131 826	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 7d$	A	3,968	6 971
0 do?	756,38	132 209				
1	754,43	132 550	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 7d$	A	4,191	6 247
0	753,54	132 706	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 7d$	B	4,076	6 604
	750,5	132 630	Bandenkante			
5	748,70	133 564	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 9s$? $^2P_{3/2}$	A	4,579	5 233
7	746,79	133 906	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 5d$	D	2,321	20 369
6	745,09	134 212	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 5d$	D	2,339	20 059
2	743,98	134 413				
1	742,86	134 614	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 8d$	A	5,122	4 183
			$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 9s$? diffuse Bande	B	4,834	4 696
0	741,81	134 806				
1	740,66	135 014	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 8d$	B	5,054	4 296
3	739,84	135 164	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 7s\ {}^4P_{1/2}$	C	2,643	15 706
0	738,98	135 322	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 10s\ {}^2P_{3/2}$?	A	5,620	3 475
0	737,80	135 538				
1	737,36	135 619				
00	735,26	136 006				
00	734,92	136 069				
1	733,85	136 267				
0?	732,67	136 487				
1	732,08	136 597				
4 do	730,70	136 855	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 12s$? $^2P_{3/2}$	A	7,517	1 942
			$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 11s$?	B	6,686	2 455
2	728,35	137 297	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 13s\ {}^2P_{3/2}$	A	8,553	1 500
1 do?	727,06	137 541	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 12s$?	B	7,876	1 769
1	725,72	137 794	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 7s\ {}^2P_{1/2}$	D	2,581	16 477
0	723,99	138 124				
1	722,89	138 334				
2	721,59	138 582				
4 do	720,45	138 803	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 7s\ {}^2P_{3/2}$	D	2,663	15 468
0	719,01	139 081				
0	717,91	139 293				
2	716,19	139 627				
2	715,85	139 694	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 6d\ {}^4F_{3/2}$	C	3,133	11 176
0	714,38	139 981				
00	712,80	140 291				
4	712,49	140 352				
	712,23	140 404				

Int.	Wellenlänge Å	Wellenzahl cm^{-1}	Konfiguration	Grenze	Effekt. Quantenzahl (n)	Term
1	710,26	140 793				
1	708,62	141 120				
0	706,40	141 563				
00?	704,97	141 850				
2 *do*?	701,38	142 577	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 8s\ {}^4P_{1/2}$	C	3,638	8 293
			$6d$	D	3,063	11 694
4	695,94	143 691	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 6d$	D	3,187	10 580
4	695,04	143 877	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 6d$	D	3,249	10 394
00	694,61	143 966				
00	692,04	144 501				
00	684,67	146 056				
3	683,52	146 302	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 8s\ {}^2P_{1/2}$?	D	3,711	7 969
1?	677,47	147 608				
3	677,38	147 628	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 7d$	D	4,064	6 643
1	675,70	147 994	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 7d$	D	4,181	6 277
6	674,39	148 283	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 7d$	D	4,281	5 988
1	669,36	149 396	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 9s\ {}^2P_{1/2}$	D	4,744	4 875
			Bande			
0	668,07	149 685				
			Bande			
4	664,88	150 404	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 8d$	D	5,327	3 867
0?	663,25	150 772				
0	662,02	151 053				
	660,14	151 482	Bandenkante			
3	659,84	151 551	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 9d$	D	6,352	2 720
0	659,36	151 663				
3	658,00	151 744	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 9d$	D	6,590	2 527
0	658,41	151 880				
3	658,22	151 925	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 11s\ {}^2P_{1/2}$	D	6,839	2 346
0	656,86	152 240				
3 *di*	656,74	152 268	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 10d$	D	7,402	2 003
00	655,74	152 500				
1	654,78	152 722	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 11d$	D	8,417	1 549
1	653,60	152 999	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 12d$?	D	9,288	1 272
0	652,42	153 275				
0	651,64	153 458				
00	650,04	153 837				
0 *di*	649,52	153 961				
2 *di*	649,19	154 039				
0	645,85	154 835				
1	644,48	155 163				
0	642,12	155 733				
2 *di*	641,80	155 812				
0	640,12	156 221				

um eine sehr hartnäckige Verunreinigung des Cs (Petroleum- oder Paraffinfraktion vom gleichen Siedepunkt?)[1]).

Diese Banden verursachen eine ernste Schwierigkeit für die Analyse. Die meisten Serien der Absorptionslinien sind nur bis zu zwei oder drei Gliedern zu verfolgen — die nächsten sind bereits von den Banden überlagert. Einige Linien jenseits der Banden, mit hoher effektiver Quantenzahl, lassen sich dann nicht sicher zu den Serien aus den niedrigen Gliedern zuordnen, da die „Störungen" von Termen verschiedener Seriengrenzen beträchtlich sind.

Anregungsschema.

Der Grundzustand des Cäsiums hat die Konfiguration der äußeren Schalen: $(5\,s)^2\,(5\,p)^6\,6\,s$. Aus der Anregung des Valenzelektrons $6\,s$ entsteht das Bogenspektrum, dessen Grenze bei 31407 cm^{-1} mit der Ionisierung erreicht wird. Die hier gefundenen Terme liegen bei 99000 bis 155000 cm^{-1}, haben also ein fester gebundenes Elektron als „Leuchtelektron". Es wäre noch möglich, daß mit diesem festeren gleichzeitig das Valenzelektron springt; es hat sich aber kein sicherer Anhaltspunkt für ein Termschema aus solchen Doppelsprüngen in den Beobachtungen finden lassen. Möglicherweise sind einzelne der ungedeuteten, sehr schwachen Linien auf diese Art entstanden. In erster Näherung genügt die *Annahme der Anregung eines Elektrons aus der* $(5\,p)^6$*-Schale zur Deutung der beobachteten Linien.*

Die Anregung eines Elektrons aus $(5\,p)^6$ führt dieses in ein ms- oder in ein md-Elektron über, gemäß $\Delta l = \pm 1$. Die Konfigurationen der angeregten Terme sind also:

$$\begin{array}{lll} (5\,s)^2\,(5\,p)^5\,(6\,s)^2 & \text{oder} & (5\,s)^2\,(5\,p)^5\,6\,s\,5\,d \\ (5\,p)^5\,6\,s\,7\,s & & (5\,p)^5\,6\,s\,6\,d \\ (5\,p)^5\,6\,s\,8\,s & & (5\,p)^5\,6\,s\,7\,d \end{array}$$

$$\text{Grenze: } (5\,p)^5\,6\,s \quad ({}^1P, {}^3P_{0,1,2})$$

Seriengrenzen.

Die Seriengrenzen $(5\,p)^5\,6\,s$ sind Terme aus dem Cs II-Spektrum[2]). Aus den Untersuchungen von Laporte, Miller und Sawyer[3]) sind die beiden tiefen Terme ${}^3P_2^0$ und ${}^3P_1^0$ bekannt geworden, für welche die Kon-

[1]) Aufnahmen des Absorptionsspektrums von gasförmigem Paraffinum liquidum in diesem Gebiet ergaben allerdings ein ganz anders gebautes Bandensystem, auch alle anderen bisher untersuchten Gase (H_2, N_2, O_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, C_3H_8, NH_3, N_2O, NO, NO_2) zeigen andere Bandentypen. — [2]) Vgl. Fig. 1 in Teil I, ZS. f. Phys. **86**, 503, 1933. — [3]) O. Laporte, G. R. Miller u. R. A. Sawyer, Phys. Rev. **39**, 458, 1932.

figuration $(5\,p)^5_{3/2}\,6\,s$ gut gesichert ist. In einer weiteren Untersuchung des Cs II-Spektrums von J. Olthoff und R. A. Sawyer[1]) werden fünf weitere Terme dieses Multipletts aufgeführt, für die eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten $(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s$ oder $(5\,p)^5_{1/2}\,5\,d$ aus den Cs II-Linien nicht getroffen wird, da infolge der (j,j)-Kopplung lediglich die J-Werte festgestellt werden können und die Intervallverhältnisse ganz unregelmäßig sind. Diese fünf Terme haben die J-Werte 0, 2, 2, 1 und 1.

Der Term mit $J = 0$ ist mit Sicherheit der Konfiguration $(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s$ zuzuordnen[2]) und entspricht bei (LS)-Kopplung dem Term $^3P_0$, ist also einer der Grenzterme für unsere Serien $(5\,p)^5\,6\,s\,ms$.

Für die Seriengrenze $^1P_1$ haben wir die Wahl zwischen den Termen 4^0_1 bei 122866 cm^{-1} und 5^0_1 bei 123636 cm^{-1} (über $^1S_0$ des Cs^+). Der eine wäre in (LS)-Kopplung als $(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s\,^1P_1$ zu bezeichnen, der andere als $(5\,p)^5_{1/2}\,5\,d\,^3D_1$. Die Entscheidung zwischen diesen beiden ist innerhalb des Funkenspektrums schwierig, da die Eigenschaften L und S (also ^1P und ^3D) in der vorliegenden (j,j)-Kopplung nicht ausgeprägt sind, und nur durch Beobachtung von Bergmann-Serien möglich, weil die Kombinationen $mf \to 5\,d$ viel intensiver auftreten als $mf \to 6\,s$.

Auf Grund des Spektrums Cs I[b] gelingt nun eine Unterscheidung der beiden Terme durch Zuordnung der Elektronenkonfiguration. Die Konfiguration $(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s\,(^1P_1)$ tritt als Grenze der Serien des Cs I[b]: $(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s\,ms$ und $(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s\,md$ für $m \to \infty$ auf. Der Term $(5\,p)^5_{1/2}\,5\,d\,(^3D_1)$ dagegen kann nur eine der Grenzen anderer Serien $(5\,p)^5_{1/2}\,ms\,5\,d$ und $(5\,p)^5_{1/2}\,md\,5\,d$ bilden, die aus Cs (^2S) durch Sprung von zwei Elektronen entstehen würden. Die Analyse des Absorptionssystems ergab, daß einige unserer Serien zu 122866 cm^{-1} (über Cs^+) konvergieren[3]), daß also dem Term 4^0_1 die Konfiguration $(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s$ zugehört; für 5^0_1 bleibt dann $(5\,p)^5_{1/2}\,5\,d$ übrig.

So können die neuen Absorptionsspektren auch zur Charakterisierung von Termen des Funkenspektrums dienen: Entscheidungen sind möglich, die aus der Analyse des Funkenspektrums allein noch nicht getroffen worden sind.

[1]) J. Olthoff u. R. A. Sawyer, Phys. Rev. **42**, 766, 1932. — [2]) Ein weiterer Term mit $J = 0$ (auch $^3P_0$) ist aus der Konfiguration $(5\,p)^5\,5d$ möglich, aber $(5\,p)^5$ hat dabei $j = 3/2$. Wegen der großen Aufspaltung der Terme aus $(5\,p)^5_{3/2}$, s, d und $(5\,p)^5_{1/2}$ s, d ist eine Verwechslung mit unserem Term ausgeschlossen; der Term $(5\,p)^5_{3/2}\,5\,d$ muß der (in der Analyse von Olthoff und Sawyer 7^0_0 genannte sein und liegt bei 108246 cm^{-1} über Cs^+ $(^1S_0)$, unser Term $(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s$ ist der dort 1^0_0 genannte bei 119465 cm^{-1} über Cs^+ $(^1S_0)$. — [3]) Diese Aussage wird allerdings dadurch eingeschränkt, daß die Serien nur schlecht einer Rydberg-Formel gehorchen; sie zeigen Unregelmäßigkeiten von der gleichen Größenordnung, die aus der Anregung der $(p)^6$-Schale in den Bogenspektren der schweren Edelgase bekannt sind.

Termschema.

Die Zuordnung der einzelnen Terme zu diesen vier Seriengrenzen ist nach der Theorie von Hund durchführbar. Es ist die Aufgabe zu lösen, die 17 Absorptionsserien, die zu den 30 Termserien aus $(5\,p)^5\,6\,s\,ms, md$ vom Grundzustand $(5\,p)^6\,6\,s\,{}^2S_{1/2}$ „erlaubt" sind, zu analysieren und einzuordnen. Davon stammen sechs Absorptionsserien aus der Anregung $5\,p \to ms$, elf aus $5\,p \to md$.

a) Anregung $5\,p \to ms$ ergibt die Konfiguration $(5\,p)^5\,6\,s\,ms$, also Terme $m\,{}^2P$ und $m\,{}^2P$, $m\,{}^4P$. Man kann nämlich $(5\,p)^5$ zu ${}^2P_{3/2,\,1/2}$ und $(6\,s\,ms)$ zu ${}^1S_0$ oder ${}^3S_1$ zusammenfassen und ansetzen:

$$
\begin{aligned}
&{}^2P_{3/2,\,1/2} + {}^1S_0 \to {}^2P_{3/2,\,1/2}\,,\\
&{}^2P_{3/2,\,1/2} + {}^3S_1 \to {}^2P_{3/2,\,1/2} \text{ und } {}^4P_{5/2,\,3/2,\,1/2}
\end{aligned}
$$

Ist $m = 6$, also das aus $(5\,p)^6$ abgelöste Elektron in die $6\,s$-Schale befördert worden, die bereits im normalen Cs-Atom ein $6\,s$-Elektron enthielt, so ist auf Grund des Pauli-Prinzips nur die Anordnung $(6\,s)^2\,{}^1S_0$ möglich. Für $(5\,p)^5\,(6\,s)^2$ existieren also lediglich zwei Terme: ${}^2P_{3/2}$ und ${}^2P_{1/2}$, von denen ${}^2P_{3/2}$ der tiefere ist (wie früher beim K I[b]-Spektrum abgeleitet wurde). Erst bei $(5\,p)^5\,6\,s\,7\,s$ treten das zweite Dublett- und das Quartettsystem auf, die auf der Möglichkeit $(6\,s\,7\,s)\,{}^3S_1$ beruhen.

Die Zuordnung zu den Grenzen kann nach den Tafeln von Hund (oder dem Verfahren S. 191)[1]) leicht durchgeführt werden. Unter der Annahme, daß zu den „verkehrt" liegenden Grenzen ${}^3P_{2,\,1,\,0}$ auch verkehrt liegende Multiplette gehören, ergibt sich für die Anlagerung eines s-Elektrons:

Grenzen $(5\,p)^5\;6\,s$	Termserien $(5\,p)^5\;6\,s\;m\,s$	Zahl der „erlaubten" Serien	Abkürzende Bezeichnung der Grenze
${}^1P_1$	${}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$	2	D
${}^3P_0$	${}^4P_{1/2}$	1	C
${}^3P_1$	${}^2P_{1/2}$, ${}^4P_{3/2}$	2	B
${}^3P_2$	${}^2P_{3/2}$, ${}^4P_{5/2}$	1	A

Von den sieben möglichen Termserien dürfen mit dem Grundterm ${}^2S_{1/2}$ nur die mit $J = {}^1/_2$ oder ${}^3/_2$ (wegen $\Delta J = 0, 1$) kombinieren; die Serie ${}^4P_{5/2}$ fällt aus. Die Zahl der zu jeder Grenze erlaubten Serien ist in der Tabelle angegeben.

[1]) F. Hund, Linienspektren. Berlin, Julius Springer, 1927.

Es ergibt sich also unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips folgendes Schema der Terme ms, die aus dem Cs-Grundterm optisch angeregt werden können:

	$(5p)^5\,(6s)^2$	$^2P_{3/2}$				$^2P_{1/2}$	
	$(5p)^5\,6s\,7s$	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$	$^4P_{3/2}$	$^4P_{1/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$
	$(5p)^5\,6s\,8s$	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$	$^4P_{3/2}$	$^4P_{1/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$
	$9s$	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
Grenzen:	$(5p)^5\,6s$	$^3P_2$	$^3P_1$		$^3P_0$	$^1P_1$	
		$(5p)^5_{3/2}\,6s$			$(5p)^5_{1/2}\,6s$		

b) Anregung $5p \to md$. Die Anregung eines der $(5p)^6$-Elektronen zur md-Bahn ergibt die Konfiguration $(5p)^5\,6s\,md$, welche die Terme: ^2P, ^2D, ^2F und ^2P, ^2D, ^2F, ^4P, ^4D, ^4F liefert. Faßt man nämlich die Gruppe $(5p)^5$ zu ^2P und $(6s\,md)$ zu ^1D und ^3D zusammen, so resultiert aus $^2P + {}^1D$ ein Dublettsystem (^2P, ^2D, ^2F) und aus $^2P + {}^3D$ ein Dublett-Quartettsystem $^{2,4}P, D, F$. Irgendwelche Einschränkungen (aus dem Pauli-Prinzip) für die tiefsten Terme bestehen hier nicht, da aus der Anregung keine äquivalenten Bahnen entstehen.

Die Zuordnung zu den Grenzen kann wieder nach dem Verfahren von Hund durchgeführt werden. Man erhält für die Anlagerung eines d-Elektrons:

Grenze	Termserien	Zahl der erlaubten Serien
$^1P_1$	$^2P_{1/2}$ $^2P_{3/2}$ $^2D_{3/2}$ $^2D_{5/2}$ $^2F_{5/2}$ $^2F_{7/2}$	3
$^3P_0$	$^4F_{3/2}$ $^4F_{5/2}$	1
$^3P_1$	$^2D_{3/2}$ $^4D_{1/2}$ $^4D_{3/2}$ $^4D_{5/2}$ $^2F_{5/2}$ $^4F_{7/2}$	3
$^3P_2$	$^2P_{1/2}$ $^2P_{3/2}$ $^4P_{1/2}$ $^4P_{3/2}$ $^4P_{5/2}$ $^2D_{5/2}$ $^4D_{7/2}$ $^2F_{7/2}$ $^4F_{9/2}$	4

Von den 23 Serien der Gruppe $(5p)^5\,6s\,md$ sind für die optische Kombination mit dem Grundterm $^2S_{1/2}$ des Cs nur die elf Serien mit der inneren Quantenzahl $J = {}^1/_2$ oder ${}^3/_2$ erlaubt, nämlich je zwei Serien $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ und $^2D_{3/2}$ und je eine Serie $^4P_{1/2}$, $^4P_{3/2}$, $^4D_{1/2}$, $^4D_{3/2}$ und $^4F_{3/2}$. Da nämlich Bahnimpuls L und Multiplizität S bei der vorliegenden (j,j)-Kopplung keine Bedeutung haben, fallen die Auswahlregeln für ΔL und ΔS fort. Wir benutzen die Russell-Saunders-Symbole lediglich zur Abzählung der Terme, nicht für die Kombinations- oder Intervallregeln. Die Zahl der zu den einzelnen Grenzen konvergierenden Serien von Absorptionslinien ist in der letzten Spalte der Tabelle aufgeführt.

Abschätzung der Termwerte.

Die vier Seriengrenzen ordnen sich in zwei Gruppen:

$$(5\,p)^5_{3/2}\,6\,s\begin{cases}{}^3P_1: „B“ = 139\,310\ \mathrm{cm}^{-1},\\ {}^3P_2: „A“ = 138\,797\ \mathrm{cm}^{-1},\end{cases}\qquad (5\,p)^5_{1/2}\,6\,s\begin{cases}{}^1P_1: „D“ = 154\,271\ \mathrm{cm}^{-1},\\ {}^3P_0: „C“ = 150\,870\ \mathrm{cm}^{-1}.\end{cases}$$

Die Zahlen geben die Höhe über dem Grundterm ${}^2S_{1/2}$ des neutralen Cs-Atoms an; wir verwenden zur Abkürzung die Zeichen „A“ bis „D“. Der Abstand der beiden Gruppen („A“, „B“ von „C“, „D“), etwa 14000 cm^{-1}, ist durch den Energieunterschied der Konfigurationen ${}^2P_{3/2}$ und ${}^2P_{1/2}$ des Rumpfes $(5\,p)^5$ verursacht.

a) $(5\,p)^5\,6\,s\,ms$*-Terme.* Die zwei tiefsten Terme $(5\,p)^5\,(6\,s)^2\,{}^2P_{3/2}$ und ${}^2P_{1/2}$ besitzen die Aufspaltung 9810 cm^{-1}, weniger als die Aufspaltung der zugehörigen Grenzen „A“ bis „D“ beträgt[1]).

Im einzelnen wenden wir zur Abschätzung der Termwerte wieder den schon bewährten Vergleich des I^b-Spektrums mit dem Bogenspektrum des gleichen und dem des folgenden Elements an, setzen also Cs I^b in Beziehung zu Cs I und zu Ba I.

Für die tiefsten Terme ergibt sich, trotz der Verschiedenheit der Multiplizitäten (Singulett in Ba I, Dublett in Cs I^b), eine Übereinstimmung derart, daß der Ba I-Wert zwischen den beiden Cs I^b-Termen liegt; der entsprechende Cs I-Grundterm weicht stark ab.

Cs I: $(5\,p)^6 + 6s$	Cs I^b: $(5\,p)^5\,6\,s + 6\,s$	Ba I: $(5\,p)^6\,6\,s + 6\,s$
${}^2S_{1/2}$ 31 407 cm^{-1}; $n^* = 1{,}868$	${}^2P_{3/2}$ 39 538 cm^{-1}; $n^* = 1{,}666$ ${}^2P_{1/2}$ 45 202 cm^{-1}; $n^* = 1{,}558$	${}^1S_0$: 42 029 cm^{-1}; $n^* = 1{,}615$

Die höheren Serienglieder $(5\,p)^5\,6\,s\,ms$ $(m > 6)$ besitzen eine höhere Multiplizität. Eine weite Aufspaltung entsteht aus den beiden [schon bei $(5\,p)^5\,(6\,s)^2$ verwirklichten] Möglichkeiten für den Rumpf: $(5\,p)^5 = {}^2P_{3/2}$ oder $= {}^2P_{1/2}$, dieser überlagert sich die geringere Aufspaltung $(6\,s,\ ms)$ $= {}^1S_0$ oder $= {}^3S_1$. Der Betrag für die $\Delta\nu$-Werte aus dieser letzten Aufspaltung ist für die Glieder mit $m = 7$ ebenfalls aus dem Vergleich mit dem Ba I-Spektrum abschätzbar. In Cs I^b $(5\,p)^5\,6\,s\,7\,s$ und Ba I $(5\,p)^6\,6\,s\,7\,s$

[1]) Dies Verhalten ist völlig analog zum K I^b und Rb I^b, wie folgende Zusammenstellung mit den entsprechenden Termen der Funkenspektren zeigt:

	K	Rb	Cs
$\Delta\nu\,({}^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2})$ aus $m\,p^5\,(m+1)\,s^2$ des „I^b“	2096 cm^{-1}	6820 cm^{-1}	9810 cm^{-1}
$\Delta\nu\,({}^3P_2 - {}^1P_1)$ aus $m\,p^5\,(m+1)\,s$ des „II“	3954 cm^{-1}	10120 cm^{-1}	15474 cm^{-1}

sind die Aufspaltungen aus den Möglichkeiten $(6\,s\,7\,s) = {}^1S_0$ oder $= {}^3S_1$ aus folgender Zusammenstellung erkennbar:

Cs I[b]		Ba I
$(5\,p)^5_{3/2}\,6\,s\,7\,s$	$(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s\,7\,s$	$(5\,p)^6\,6\,s\,7\,s$
A $^2P_{3/2}$ 15299 cm^{-1} $n^*=2{,}678$	D $^2P_{1/2}$ 16477 cm^{-1}; 2,581	$^1S_0$ 16400 cm^{-1}; 2,59
B $^2P_{1/2}$ 15105 cm^{-1} $n^*=2{,}695$	$^2P_{3/2}$ 15468 cm^{-1}; 2,663	$^3S_1$ 15869 cm^{-1}; 2,63
$^4P_{3/2}$ 14284 cm^{-1} $n^*=2{,}772$	C $^4P_{1/2}$ 15706 cm^{-1}; 2,643	

Die Schwerpunkte[1]) liegen bei den effektiven Quantenzahlen:

	Cs I[b]		Ba I
	$(5\,p)^5_{3/2}\,6\,s\,7\,s$	$(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s\,7\,s$	$(5\,p)^6\,6\,s\,7\,s$
$(6\,s\,7\,s)^1S_0$	2,678	2,581	2,59
$(6\,s\,7\,s)^3S_1$	2,733	2,653	2,63

Die Übereinstimmung zwischen den Lagen der $^1S_0$-Terme und $^3S_0$-Terme in Ba I und den Schwerpunkten der entsprechenden Konfigurationen in Cs I[b] erhält dadurch eine besondere Bedeutung, daß das Ba I eine Ausnahmestellung unter allen analogen Spektren einnimmt. Nur in Ba I liegt der $2\,{}^1S_0$-Term *unterhalb* des $2\,{}^3S_0$-Terms; in Cs I[b] führt unsere Analyse zur gleichen Reihenfolge der entsprechenden Termgruppen.

Für die höheren Terme der Serie $(5\,p)^5\,6\,s\,ms$ ist diese Betrachtung der Aufspaltungen nicht mehr durchführbar. Sie beruht nämlich darauf, $(6\,s\,7\,s)$ als nach (LS) gekoppelt anzusehen und so den Vergleich zum Ba I $^1S_0$ und $^3S_1$ zu ziehen. Bei höheren Gliedern $(6\,s\,8\,s, 6\,s\,9\,s\ldots)$ ist jedoch das $6\,s$-Elektron zunächst an den ihm benachbarten Rumpf $(5\,p)^5$ nach (jj) gekoppelt, zu diesem System addiert sich dann das entferntere äußere $8\,s$, $9\,s\ldots$-Elektron in loser Kopplung[2]). Die Aufspaltungswerte

[1]) Zur Grenze A gehört noch ein Term $^4P_{5/2}$, der nicht mit dem $S_{1/2}$-Cs-Grundterm optisch kombiniert. Wir müßten diesen eigentlich bei der Schwerpunktsberechnung für die Terme aus $(6\,s\,7\,s)\,{}^3S_1$ berücksichtigen. Vermutlich liegt dieser Term oberhalb des $^2P_{3/2}$-Terms (da ein verkehrtes Multiplett vorliegt), und zwar zwischen $^2P_{1/2}$ und $^4P_{3/2}$, also so nahe am Schwerpunkt dieser beiden, daß seine Vernachlässigung für unseren Zweck bedeutungslos ist. — [2]) Schon für die beiden „$^3S_1$"-Terme aus $(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s\,7\,s$ zu den weit aufgespaltenen Grenzen C und D scheint das Verfahren nicht sicher zu sein.

von Multiplettkomponenten, die zu gleichen Grenzen laufen, konvergieren mit wachsender Hauptquantenzahl m gegen Null; es sind dies

$$\Delta\nu_m = m^2P_{1/2} - m^4P_{3/2} \ldots \lim_{m\to\infty}(\Delta\nu_m) = 0; \quad \text{Grenze } {}^3P_1 \text{ („}B\text{“)},$$

$$\Delta\nu_m = m^2P_{1/2} - m^2P_{3/2} \ldots \lim_{m\to\infty}(\Delta\nu_m) = 0; \quad \text{Grenze } {}^1P_1 \text{ („}I\text{“)}.$$

Leitend bei der Analyse waren die Serienbeziehungen (Zahl der Serien zu den einzelnen Grenzen, effektive Quantenzahlen) und die Intensitätsverhältnisse.

Wir glauben, mit diesen Anhaltspunkten die s-Serien aus den beobachteten Linien herausgefunden zu haben.

b) $(5\,p)^5\,6\,s\,md$*-Terme.* Wie oben abgeleitet, sind elf Absorptionsserien für den Übergang des Elektrons $5\,p \to md$ zu erwarten, die bereits beim niedrigsten Glied ($m = 5$) voll entwickelt sind. Obgleich die Analyse ein in sich geschlossenes Schema ergibt, ist eine völlige Sicherheit bei diesen Serien nicht erreichbar gewesen. Dies ist teilweise in einer experimentellen Schwierigkeit begründet: es gelang nicht, das Auftreten der „diffusen Banden“ zu vermeiden, welche sehr wichtige Glieder der Serien überlagern. Andererseits sind auch die systematischen Schwierigkeiten beträchtlich, was daraus ersehen werden kann, daß die Terme $(5\,p)^5\,6\,s\,md$ aus Xe I-Termen $(5\,p)^5\,md$ durch Zufügung eines 6 s-Elektrons (und Erhöhung der Kernladung um 1) abgeleitet werden können. Vom Xe I-Spektrum ist aber bekannt[1]), daß die md-Terme starke Störungen und Intensitätsanomalien aufweisen.

Zur Orientierung vergleichen wir unser Spektrum Cs I^b wiederum mit jenen aus ähnlichen Elektronenkonfigurationen, nämlich Cs I und Ba I. Die energetische Reihenfolge der Terme ist übereinstimmend so, daß der 5 d-Term zwischen den 6 s- und 7 s-Termen liegt:

ml	Cs I $(5\,p)^6 + ml$	Ba I $(5\,p)^6\,6\,s + ml$	Cs I^b	
			1. $(5\,p)^5_{3/2}\,6\,s + ml$	2. $(5\,p)^5_{1/2} + ml$
$6\,s$	1,87	1,615	1,666	1,558
$5\,d$	2,55	1,82—1,89	2,08—2,75	2,15—2,34
$7\,s$	2,92	2,59; 2,63	2,68—2,77	2,58—2,66

Die beiden Gruppen 1. und 2. überlagern sich in Cs I^b. Auch dafür ist eine Analogie zu finden: Im Cs II-Spektrum[2]) liegen die Terme $(5\,p)^5_{3/2}\,6\,s$

[1]) E. Rasmussen, ZS. f. Phys. **73**, 779, 1932; C. J. Humphreys u. W. F. Meggers, Bur. of Stand. Journ. of Res. **10**, 139, 1933. — [2]) I. Olthoff u. R. A. Sawyer, l. c.

innerhalb des Multipletts aus $(5\,p)^5_{3/2}\,5\,d$, und entsprechend $(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s$ innerhalb $(5\,p)^5_{1/2}\,5\,d$. Dieses Ineinandergreifen macht es schwer, die Einzelterme herauszufinden.

Die Größe der Gesamtaufspaltung aus $(5\,p)^5\,6\,s\,5\,d$ kann abgeschätzt werden, indem man sie aus den Aufspaltungen von $(5\,p)^5\,6\,s$ und von $(6\,s\,5\,d)$ zusammengefügt denkt. Die Größe der Einzelaufspaltungen ist aus den Spektren verwandter Konfigurationen bekannt. In Cs II ist $[(5\,p)^5_{3/2,\,1/2}\,6\,s]\,{}^3P_2 - {}^1P_1 \simeq 15500\ \mathrm{cm}^{-1}$ [1]), in Ba I: $[(5\,p)^6\,6\,s\,5\,d]\,{}^1D - {}^3D \simeq 2400\ \mathrm{cm}^{-1}$. Als Näherung können wir für das Cs I^b-Multiplett die Summe der Aufspaltungen, also $\simeq 18000\ \mathrm{cm}^{-1}$ ansetzen; aus der Analyse folgt die Gesamtaufspaltung zu $\simeq 20000\ \mathrm{cm}^{-1}$. Der Bereich, über den die Terme streuen, wird durch diese Abschätzung ungefähr getroffen.

Das Aufsuchen der tiefen d-Terme $(5\,p)^5\,6\,s\,5\,d$ wurde so durchgeführt, daß nach Aussonderung der s-Serien die acht auffallend starken Linien als erste Glieder je einer d-Serie angenommen wurden. Die Grundglieder der (nach der Theorie) noch fehlenden drei Serien sind dann in mittelstarken Linien erkannt worden. (Letztere Zuordnungen sind nicht sicher.)

Es sei bemerkt, daß hier die Ähnlichkeit der Termwerte des I^b-Spektrums mit jenen aus dem Bogenspektrum des im periodischen System folgenden Elements nicht gewahrt bleibt. Die $5\,d$-Terme liegen in Cs I^b zwischen $n^* = 2{,}082$ und $= 2{,}750$; dagegen hat in Ba I $5\,d\,{}^3D$ nur $n^* = 1{,}83$, ${}^1D : n^* = 1{,}89$. Die besonders tiefe Lage der $5\,d$-Gruppe von Ba I tritt also in Cs I^b nicht auf. Die Ursache ist darin zu erblicken, daß wir hier an der „kritischen" Stelle des periodischen Systems sind, wo die $5\,d$-Schale eingebaut wird. Vermehren wir nämlich die Kernladung weiter um 1 und gehen vom Ba I zu dem isoelektronischen La II-Spektrum über, so liegen die Terme [2]) aus $(5\,p)^6\,(5\,d)^2$ und aus $(5\,p)^6\,5\,d\,6\,s$ schon tiefer als $(5\,p)^6\,(6\,s)^2$, das bei Ba I noch den Grundterm ($n^* = 1{,}615$) bildete. — Das nächste Glied dieser Serie, $6\,d\,{}^3D$, folgt in Ba I dann erst in größerem Abstand mit $n^* = 3{,}11$; hier wird die Analogie zum Cs I^b wieder hergestellt.

Für die Bestimmung der höheren Glieder der md-Serien des Cs I^b betrachten wir deshalb andere „benachbarte" Spektren. Da die Kenntnis des Cs II-Spektrums zu unvollständig ist, müssen wir uns mit dem iso-

[1]) Diese Terme bilden die am weitesten aufgespaltenen Grenzen der nach (jj)-gekoppelten Serien $(5\,p)^5\,6\,smd$. — [2]) Vgl. W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren. I. S. 238. Berlin, Julius Springer, 1928.

elektronischen Xe I begnügen, das kürzlich gut analysiert wurde[1]; außerdem ziehen wir Cs I heran. Der Verlauf von n^* ist:

Xe I				Cs I		
$(5p)^5\,5d$	2,4797	2,8053	2,6264	$(5p)^6\,5d$	2,555	2,547
$(5p)^5\,6d$	3,4380	3,7504	3,5741	$(5p)^6\,6d$	3,536	3,528
$(5p)^5\,7d$	4,3856	4,6297	4,6137	$(5p)^6\,7d$	4,529	4,525
$(5p)^5\,8d$	5,5166	5,9037	5,6039	$(5p)^6\,8d$	5,534	5,525

In Analogie zu diesem Verlauf wurden in Cs I^b zu den tiefen Termen $(5p)^5\,6s\,5d$ als nächste Glieder Terme aufgesucht, die eine jeweils um etwa 0,9 größere Quantenzahl besitzen. Diese Zuordnung bestätigte sich durch die gleiche Abstufung der Intensitäten innerhalb der tieferen $(5d)$ und höheren $(6d)$ Gruppe.

Noch eine weitere Methode erwies sich für die Termabschätzung als nützlich, obgleich wir sie nicht theoretisch begründen können. Die Einzelterme der Konfiguration $(5p)^5\,6s\,5d$ sind nämlich durch einen Aufbau aus $(5p)^5\,5d + 6s$ zu gewinnen: Zu den $(5p)^5\,5d$-Termen des Cs^+, die aus der Analyse von Olthoff und Sawyer bekannt sind, denken wir uns ein weiteres s-Elektron angelagert und bauen so die Cs I^b-Terme auf.

Im einzelnen sieht das Verfahren so aus: Die Terme $(5p)^5\,5d$ sind aus der Analyse mit ihrer J-Zahl bekannt. [In einem zweifelhaften Falle (siehe oben) konnten wir aus der Gruppe $(5p)^5_{1/2}\,5d,\ 6s$ durch Identifizierung eines Terms als Grenze unserer Serien diesen als $(5p)^5_{1/2}\,6s,\ J=1$ bezeichnen; der zweite bekannte Term mit $J=1$ muß dann die Konfiguration $(5p)^5_{1/2}\,5d$ haben und in dieses Verfahren einbezogen werden.] Die Cs II-Terme sind nach (j,j) gekoppelt, unsere Cs I^b-Terme ebenfalls.

Die Anlagerung eines Elektrons an die Cs II-Terme erfolgt nach folgendem Schema:

Elektron	+	Cs II-Term	=	Cs I^b-Term
$6s$	+	$(5p)^5\,5d$	...	$(5p)^5\,5d\,6s$

$$\pm\tfrac{1}{2} + \begin{cases} J=0 & \dots & J=\tfrac{1}{2} \\ J=1 & \dots & \begin{cases} J=\tfrac{1}{2} \\ J=\tfrac{3}{2} \end{cases} \\ J=2 & \dots & \begin{cases} J=\tfrac{3}{2} \\ J=\tfrac{5}{2} \end{cases} \end{cases}$$

Die Verfolgung des Schemas für Anlagerung an höhere J-Werte hat für uns kein Interesse, da das aufgenommene Spektrum nur Terme $J = {}^1/_2$ oder ${}^3/_2$ enthält (wegen der Auswahlregel $\Delta J = 0,1$ für den $^2S_{1/2}$-Grundterm des Cs).

[1]) E. Rasmussen, l. c. u. C. J. Humphreys u. W. E. Meggers, l. c.

In der Fig. 2 wird diese Beziehung der Cs II-Terme zu denen des Cs I^b graphisch verfolgt. Beide Termgruppen sind in gleichem Maßstab (Energie als Ordinate) gezeichnet, aber so gegeneinander verschoben, daß sie in der Figur nebeneinander liegen. Diese Verschiebung entspricht also dem mittleren Energiegewinn bei der Anlagerung eines $6s$-Elektrons an $(5p)^5\,5d$.

Von Cs II sind aus der Konfiguration $(5p)^5\,5d$ die acht möglichen Terme mit $J = 0, 1, 2$ in Betracht zu ziehen. Aus ihnen entstehen elf Terme des Cs I^b $(5p)^5\,5d\,6s$ mit $J = {}^1/_2, {}^3/_2$, deren Beträge aus unserer Analyse gewonnen wurden, ohne daß für die einzelnen J-Zahlen Entscheidungen möglich sind [außer für den Term 130329 cm^{-1}, der wegen seiner Zugehörigkeit zur Grenze $^3P_0$ als $J = {}^3/_2$ ($^4F_{3/2}$) zu identifizieren ist].

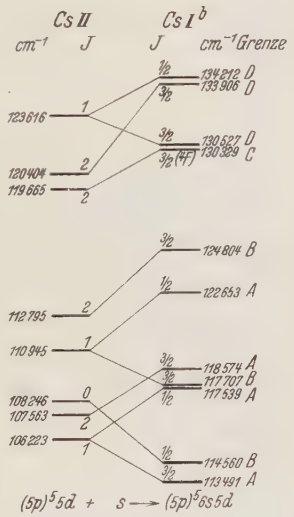


Fig. 2. Beziehung der $(5p)^5\,5d$-Terme des Cs II zu den $(5p)^5\,6s\,5d$-Termen des Cs I^b. Diese beiden Gruppen sind längs der Ordinate gegeneinander verschoben, aber im gleichen Maßstab gezeichnet.

Bei der Zuordnung der Terme von Cs II zu denen von Cs I^b sind die beiden Fälle $\Delta J = + {}^1/_2$ und $\Delta J = - {}^1/_2$ zu unterscheiden. Da es sich stets um die Anlagerung $(5p)^5\,5d + 6s \rightarrow (5p)^5\,5d\,6s$ in j—j-Kopplung handelt, wurde die *Annahme* gemacht, *daß in allen Fällen* $\Delta J = + {}^1/_2$ *etwa gleiche Energie gewonnen wird und ebenso für alle Fälle* $\Delta J = - {}^1/_2$. Verbindungslinien, welche die Terme der beiden Spektren einander zuordnen, müssen demnach zwei Scharen von Parallelen bilden und diese Zuordnung ist in der Tat durchführbar. Bei der Anlagerung unter $\Delta J = + {}^1/_2$ wird mehr Energie gewonnen als bei der Anlagerung unter $\Delta J = - {}^1/_2$. [Daß die Verbindungslinien in der Fig. 2 für $\Delta J = - {}^1/_2$ nach oben laufen, hat seinen Grund in der oben erwähnten allgemeinen Verschiebung der beiden Termschemata.]

Ob durch dieses Verfahren die richtigen Terme miteinander verbunden sind, ist natürlich nicht sicher. Immerhin werden durch die Zuordnung der J-Zahlen zu den Termen Cs I^b nach diesem einheitlichen System automatisch die Bedingungen erfüllt, die für die Anzahl der Serien mit $J = {}^1/_2$ oder ${}^3/_2$ für jede einzelne Grenze gefordert werden müssen. Für den einen Fall, daß allein aus der Cs I^b-Analyse ein Term zu $J = {}^3/_2$ bestimmt werden kann, ergibt die Fig. 2 ebenfalls die richtige Zuordnung zu Cs II: $J = 2$, $\Delta J = - {}^1/_2$.

In der Fig. 3 ist das Termschema dargestellt, das mit Hilfe dieser Ableitungen erhalten wurde; auf die Bezeichnung der einzelnen Serien aus $(5p)^5\,6s\,md$ wurde mit Rücksicht auf den vorläufigen Charakter der Ergebnisse verzichtet. Deshalb sind auch für diese Terme in Spalte 4 der Tabelle 1 keine weitergehenden Angaben als die Elektronenkonfiguration aufgeführt, und eine Zusammenstellung der Linien zu Serientabellen wird noch nicht gegeben.

In der Fig. 4 sind die Termwerte nochmals dargestellt. Die Seriengrenzen sind dabei in gleicher Höhe eingezeichnet, damit die Bindungsfestigkeiten des ms- und md-Elektrons übersichtlich erkennbar sind. Am Fuß der Figur sind — mit allem Vorbehalt — die Bezeichnungen auch

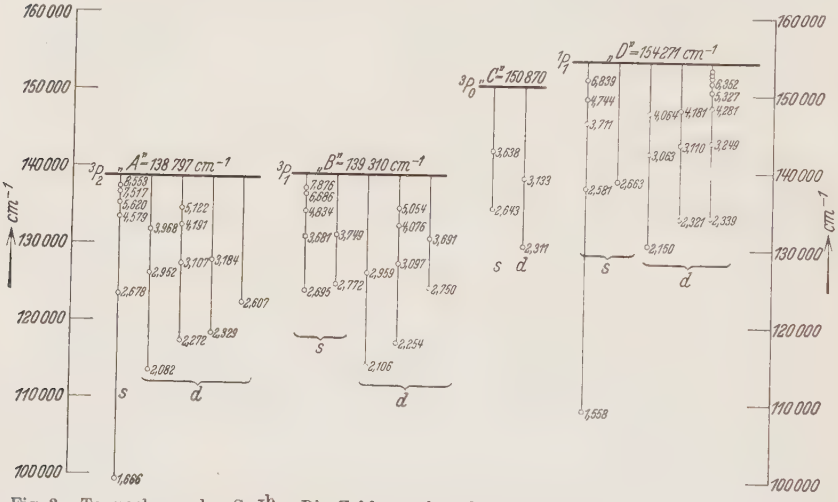


Fig. 3. Termschema des Cs I[b]. Die Zahlen neben den Termen sind die effektiven Quantenzahlen, die Ordinaten geben die Energie in cm^{-1} über dem Grundterm $^2S_{1/2}$ des Cs I an.

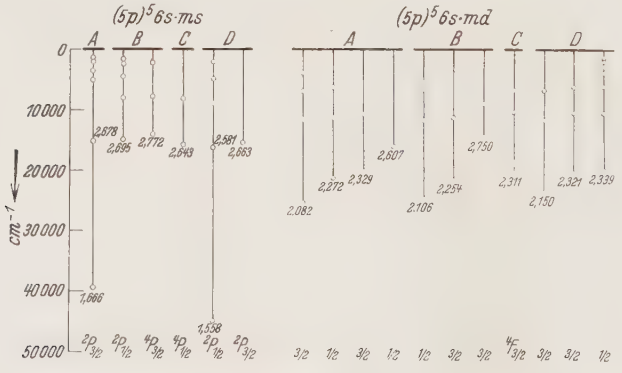


Fig. 4. Vergleich der Bindungsfestigkeiten der ms- und md-Terme des Cs I[b].

der md-Serien in bezug auf die J-Werte angeführt, die sich aus dem Vergleich mit den md-Termen des Cs II ergeben haben.

Zur Deutung der außerhalb des Cs I[b]*-Spektrums auftretenden Linien.*

Während innerhalb gewisser Grenzen ungedeutete Linien noch in dem Cs I[b]-Spektrum infolge seines großen Termreichtums (17 Absorptions-

serien) untergebracht werden könnten, ist dies für zwei Bereiche nicht möglich. Der eine ist das Gebiet über der obersten Seriengrenze (> 154271 cm^{-1}) des Cs I^{b}, wo doch unzweifelhaft noch Linien gefunden wurden, der andere das Gebiet der niedrigen Terme. Bei < 130000 cm^{-1} sind alle theoretisch für das Cs I^{b}-Spektrum möglichen Terme durch aufgefundene Linien belegt worden — jedoch sind schon hier etwa 20 Linien geringer Intensität ungedeutet geblieben.

Es ist nicht anzunehmen, daß aus dem angewendeten, vierfach destillierten Cs-Metall bei niedrigen Temperaturen ($< 245^{0}$ C) störende Mengen von fremden Atomgasen verdampfen können, besonders da die (bereits bekannten) Linien von K, Rb oder Hg, Cd, Zn nicht auftreten. Andererseits ist es auch unwahrscheinlich, daß gerade bei mehreren Cs-Aufnahmen Verunreinigungen in die Apparatur eingedrungen sind, die sonst bei mehr als 100 Aufnahmen anderer Atomgase fernblieben. Es bleibt die Möglichkeit offen, daß das Cs aus der Wand des Suprax-Absorptionsrohres irgendwelche gasförmigen Verunreinigungen frei macht, die bei K und Rb nur in viel geringerer, nicht störender Menge auftreten.

Wahrscheinlich gehören jedoch diese Linien dem Cs-Dampf selbst an. Bei dem *Simultansprung eines der* $(5\,p)^{6}$*-Elektronen und des* $6\,s$*-Elektrons* können sehr zahlreiche Termserien optisch angeregt werden, die aus den Konfigurationen:

$$(5\,p)^{5}\,6\,p\,mp \quad \text{oder} \quad (5\,p)^{5}\,5\,d\,ms,$$
$$(5\,p)^{5}\,5\,f\,mp \quad ,, \quad (5\,p)^{5}\,5\,d\,md$$

entstehen und die zu 24 Grenzen konvergieren. Eine Analyse begegnet deshalb großen Schwierigkeiten. Die niedrigsten Terme sind vermutlich aus $(5\,p)^{5}_{3/2}\,(5\,d)^{2}$ und $(5\,p)^{5}_{3/2}\,5\,d\,7\,s$ gebildet; ihre Energie können wir abschätzen, indem wir von den Cs^{+}-Termen $(5\,p)^{5}_{3/2}\,5\,d$ als Grenzen die Anlagerungsenergie des $7\,s$- bzw. $5\,d$-Elektrons in Ba I abziehen. Demnach beginnt ein Multiplett aus acht Termen der Struktur $(5\,p)^{5}_{3/2}\,(5\,d)^{2}$ bereits in der Höhe von etwa 110000 cm^{-1} (über Cs I $^{2}S_{1/2}$), ein weiteres von sieben Termen aus $(5\,p)^{5}_{3/2}\,5\,d\,7\,s$ bei etwa 125000 cm^{-1}. Die Anzahl und die Lage der beobachteten sehr schwachen Linien (Tabelle 1) spricht also durchaus dafür, daß ihnen die gleichzeitige Anregung von zwei Elektronen im neutralen Cs-Atom zugrunde liegt.

Ferner ist zu erwägen, ob nicht auch *die* $(5\,s)^{2}$*-Schale des Cs-Atoms*, die unter der $(5\,p)^{6}$-Schale gelegen ist, in diesem Bereich *optisch angeregt* werden kann. Als niedrigste Terme sind $(1\,s)^{2} \ldots (4\,d)^{10}\,5\,s\,(5\,p)^{6}\,6\,s\,6\,p$, $^{4,2}P_{1/2,\,3/2}$ mit einer Aufspaltung von etwa 5000 cm^{-1} [entsprechend Ba I:

$\Delta\nu\,(^3P_1 - {}^1P_1)]$ zu erwarten. Die Berechnung auf Grund der Röntgenserie O_9 läßt vermuten, daß der tiefste Term bei etwa 135000 cm^{-1} gelegen ist. Eine mittelstarke Linie bei 748,70 Å (= 133564 cm^{-1}) konnten wir innerhalb unseres Schemas nur als Übergang zu $(5\,p)^5\,6\,s\,9\,s$ identifizieren, für den sie extrem intensiv ist. Vermutlich ist sie eine der stärksten Linien aus der Anregung der $(5\,s)^2$-Schale (Cs I^c); auch die Linien bei 720,45 und 716,19 Å dürften diesem Spektrum angehören.

An Xe wurden Versuche durchgeführt, um die Anregung der $(5\,s)^2$-Schale (Xe I^b) aufzufinden. Diese scheiterten aber daran, daß sich an das Xe I-Spektrum bei 920 Å ein sehr intensives und flach nach kurzen Wellen abfallendes Kontinuum anschließt, das linienhafte Absorption — teilweise infolge deren Verbreitung durch Autoionisation — völlig verdeckt. Eine Absorption der $(5\,s)^2$-Schale ist auch viel weniger intensiv zu erwarten als die der $(5\,p)^6$-Schale, da nur zwei (gegenüber sechs) Elektronen in ihr vorhanden sind. Es gelang so nicht, an Xe Ergebnisse zu erhalten, aus denen die Energie für die Absorption eines $(5\,s)^2$-Elektrons in Cs genauer berechenbar wäre.

Herrn Geheimrat Haber sei für die Ermöglichung dieser Arbeit bestens gedankt. Herrn Dr. H. Beutler danke ich für die Anregung und die Hilfe bei ihrer Durchführung in seinem Laboratorium.

Lebenslauf

Ich, Kurt Guggenheimer, bin am 4. Februar 1902 als Sohn des Kaufmanns Sigmund Guggenheimer in München geboren. Dort besuchte ich 4 Jahre die Volksschule und 9 Jahre das Theresien- und das Neue Realgymnasium, das ich im April 1921 mit dem Reifezeugnis verließ. Vom Sommersemester 1921 an widmete ich mich an der Universität München dem Studium der Chemie, Physik, Mathematik, Kristallographie und legte 1925 und 1927 beide Teile des Verbandsexamens ab, studierte dann an der Universität Berlin und arbeitete experimentell im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in der Abteilung von Herrn Geheimrat Professor Haber, bei Herrn Dr. Kallmann und Herrn Dr. Beutler, bei dem ich meine Doktorarbeit ausführte. Meine akademischen Lehrer waren ferner die Herren Professoren Fajans, Groth, Herzfeld, Hoenigschmid, Koehler, Perron, Prandtl, Schroedinger, Sommerfeld, Wieland, Wien und Willstaetter.